

Série A, N° 1520.
N° d'ordre : 2286.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Stanislas GOLDSZTAUB

INGÉNIEUR CIVIL DES MINES

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DE L'OXYDE FERRIQUE
(FeO.OH , FeO^2Na , FeOCl) ; DÉTERMINATION DE LEURS STRUCTURES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Décembre 1934 devant la Commission d'examen.

MM. CH. MAUGUIN, *Président.*

M. GUICHARD }
E. DARMOIS } *Examineurs.*

PARIS
IMPRIMERIE PAUL DUPONT
4, RUE DU BOULOI (1^{er} Arr^t)

—
1934

Série A, N° 1520.

N° d'ordre : 2286.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Stanislas GOLDSZTAUB

INGÉNIEUR CIVIL DES MINES

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DE L'OXYDE FERRIQUE
(Fe O.OH , $\text{Fe O}^2\text{Na}$, FeOCl); DÉTERMINATION DE LEURS STRUCTURES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Décembre 1934 devant la Commission d'examen.

MM. CH. MAUGUIN, *Président.*

M. GUICHARD }
E. DARMOIS } *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIE PAUL DUPONT

4, RUE DU BOULOI (1^{er} Arr^t)

—
1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du globe.

Professeurs honoraires....	{	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.
		H. LEBESGUE.	GOUSAT.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.
		A. LEDUC.	GUILLET.
		Émile PICARD.	PECHARD.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET.....	† Électrotechnique générale.	G. BRUHAT.....	Physique.
G. BERTRAND....	† Chimie biologique.	E. DARMOIS.....	Physique.
N.....	† Physique générale et Radio-activité.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
M. CAULLERY....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	A. DUFOUR.....	† Physique (P. C. B.).
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
Émile BOREL....	† Calcul des probabilités et Physique mathém.	A. GUILLIERMOND.	† Botanique (P. C. B.).
N.....	† Aviation.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN....	† Chimie physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
H. ABRAHAM....	† Physique.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	N.....	Chimie physique.
M. MOLLIARD....	† Physiologie végétale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE....	† Physiologie générale.	Henri VILLAT....	† Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT.....	† Mécanique Analytique et mécanique céleste.	Ch. JACOB.....	† Géologie.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	P. PASCAL.....	† Chimie minérale.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et algèbre supérieure.	M. FRÉCHET.....	† Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY...	† Enseignement physique.	E. ESCLANGON...	† Astronomie.
Charles PÉREZ...	† Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS.....	Chimie organique.
Léon BERTRAND..	† Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
N.....	† Chimie organique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
N.....	† Théories chimiques.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
P. PORTIER.....	† Physiologie comparée.	DE BROGLIE.....	† Théories physiques.
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
N.....	† Botanique.	P. JOB.....	Chimie générale.
N.....	† Chimie appliquée.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD....	† Chimie minérale.	PRENANT.....	Zoologie.
Paul MONTEL....	† Théorie des fonctions et théorie des transformations.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
P. WINTREBERT..	† Anatomie et histologie comparées.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	COMBES.....	Sciences naturelles (P. C. B.).
O. DUBOSQ.....	† Biologie maritime.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
G. JULIA.....	† Application de l'analyse à la géométrie.	PÉRÈS.....	Mécanique des fluides.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
A. MICHEL-LÉVY..	† Pétrographie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
A. DENJOY.....	† Calcul différentiel et calcul intégral.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
Eugène BLOCH...	† Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	Mécanique rationnelle.
		GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
		CROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	Chimie (P. C. B.).
		LANQUINI.....	Géologie.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MES MAITRES

Monsieur F. WALLERANT

Membre de l'Institut

ET

Monsieur Ch. MAUGUIN

Professeur à la Sorbonne

*Hommage de ma profonde gratitude
et de ma respectueuse affection.*

A Monsieur G. CHAUDRON

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

Affectueux hommage de son ancien élève.

A MES PARENTS

**Étude de quelques dérivés de l'oxyde ferrique
(FeO.OH , FeO^3Na , FeOCl) ; détermination
de leurs structures.**

Les oxydes de fer et leurs hydrates ont fait l'objet de nombreux travaux de la part des minéralogistes, des chimistes et des physiciens. Les minéralogistes cherchaient à reconnaître parmi les nombreux composés naturels d'oxydes de fer hydratés ceux qui formaient réellement des espèces distinctes répondant à une composition chimique définie.

Les chimistes et les physiciens s'attachaient plus particulièrement à l'étude d'une variété magnétique de sesquioxyde de fer Fe^3O^3 ayant même composition que le sesquioxyde ordinaire ou oligiste, mais dont les propriétés magnétiques et la structure sont voisines de celles de la magnétite ou oxyde salin Fe^3O^4 . C'est pour la première fois qu'on rencontre deux corps de même composition chimique qui, dans les mêmes conditions extérieures, ont des propriétés magnétiques si différentes.

Le monohydrate de sesquioxyde de fer, seul hydroxyde ferrique reconnu, présente un dimorphisme qui est à rapprocher de celui du sesquioxyde. En effet, l'une des variétés polymorphes du monohydrate, la goethite, en se déshydratant donne le sesquioxyde ordinaire, tandis que l'autre, la lépidocrocite, donne le sesquioxyde magnétique.

J'ai pensé que la connaissance de la structure cristalline de ces différents corps est essentielle pour résoudre les différents problèmes physico-chimiques qui les concernent.

La structure des oxydes anhydres étant déterminée, je me suis proposé de rechercher les structures des deux variétés polymorphes de l'hydroxyde ferrique.

La recherche d'une structure exige, en général, des cristaux bien formés, de dimension suffisante (1-2 mm.). La goethite se rencontre quelquefois en cristaux atteignant 1 ou 2 centimètres. Mais ils sont souvent altérés et donnent aux rayons X des diagrammes inutilisables. Néanmoins j'ai réussi à trouver quelques petits cristaux provenant de Cornwall qui m'ont donné des résultats satisfaisants permettant de déterminer la structure.

Par contre, la lépidocrocite se rencontre en lamelles de 1 à 2 millimètres mais si minces que la détermination de leur structure est pratiquement impossible. Aussi ai-je essayé de préparer des cristaux de lépidocrocite artificielle, mais si j'ai pu préparer la lépidocrocite synthétique à l'état de très petits cristaux, je ne suis point parvenu à reproduire des cristaux plus gros que ceux qu'on trouve dans la nature.

Devant cet échec, j'ai pensé que la connaissance des structures des corps voisins de la lépidocrocite pourrait me faciliter la recherche de la structure de cette dernière. J'ai été ainsi amené à déterminer la structure du ferrite de sodium et de l'oxychlorure de fer. C'est l'étude de ce dernier corps, dont la structure est très voisine de celle de la lépidocrocite, qui m'a permis de résoudre le problème et trouver l'arrangement des atomes dans la lépidocrocite. Les résultats de ces recherches seront exposés dans l'ordre suivant :

Dans le premier chapitre, après un rapide historique de la question des hydrates naturels (1), je décrirai les études que j'ai faites sur les différentes variétés de minéraux au moyen des rayons X, et de l'analyse thermo-magnétique, ainsi que mes essais de préparation d'hydroxydes cristallisés.

Dans le deuxième chapitre j'étudierai la goethite, sa structure et sa déshydratation.

Dans le troisième chapitre je décrirai la préparation et la structure du ferrite de sodium.

Dans le quatrième chapitre, la synthèse et la structure de l'oxychlorure.

Dans le cinquième chapitre enfin, j'établirai la structure de la lépidocrocite et j'étudierai sa déshydratation.

Ce travail a été effectué au laboratoire de minéralogie de la Sorbonne. M. le professeur Wallerant, membre de l'Institut, a bien voulu m'y accueillir et m'a procuré les moyens de travail. Je le prie de trouver ici l'expression respectueuse de ma gratitude. M. le professeur Ch. Mauguin qui m'a initié à la recherche scientifique et m'a dirigé dans ce travail en me prodiguant journellement ses conseils voudra bien accepter l'expression respectueuse de ma très profonde reconnaissance et de mon très affectueux attachement.

Je dois également exprimer toute ma reconnaissance à M. le professeur Georges Chaudron qui a bien voulu s'intéresser à mes recherches et m'a fait profiter de la grande expérience qu'il a acquise dans le domaine des oxydes de fer.

(1) Dans ce résumé historique, je n'ai fait que rappeler les principaux travaux sans donner de bibliographie complète qu'on trouvera dans les ouvrages classiques de DOELTER, *Handbuch der Mineralchemie*, et de HINTZE, *Handbuch der Mineralogie* en ce qui concerne les minéraux ; et dans le *Traité de Chimie Minérale* de PASCAL, t. IX, Masson, 1933, pour les composés artificiels.

Je prie M. le professeur A. Lacroix, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, qui m'a permis de puiser largement des documents d'étude dans la collection du Muséum d'Histoire Naturelle, d'accepter mes très respectueux remerciements.

M. Forestier maître de conférences à la faculté des Sciences de Strasbourg ; M. Mathieu, M. J. Orcel, sous-directeur du laboratoire de Minéralogie au Muséum d'Histoire Naturelle ; M. J. Wyart, chargé de conférences à la Sorbonne, ainsi que M. Kurylenko, ont bien voulu, à maintes reprises, m'apporter une aide précieuse et efficace. Je les remercie sincèrement.

ÉTUDE DES HYDROXYDES DE FER NATURELS

Historique

Au point de vue minéralogique, on a depuis longtemps reconnu l'existence de l'hydrate de fer cristallisé, mais dès le début il se produisit une confusion dans la nomenclature.

Il existe en effet deux formes polymorphes de monohydrate de fer constituant deux espèces minéralogiques distinctes, qui ont été longtemps confondues.

On trouve la première description d'un « rubinrother Eisenglimmer » (mica de fer rouge rubis) provenant des mines de fer de la région de Siegen dans l'ouvrage de Becher, *Min. Beschr. Oranien — Nassauischen Lande* paru en 1789.

En 1814 Ullmann décrit sous le nom de pyrrhosidérite (πυρρός couleur de feu et σίδηρος fer) les paillettes rouges rubis (rubinrothe Eisenglimmer) qu'il confondit d'ailleurs avec l'oligiste micacé et sous le nom de lépidocrocite (λεπίς écaille et κροκίς fibre) des masses concrétionnées. Mais déjà en 1806 Lenz avait nommé le rubinglimmer goethite en l'honneur de Goethe.

En 1823 Breithaupt désigna sous le nom de Nadeleisenerz des variétés cristallisées en longues aiguilles « comme celles qu'on trouve à Wojna en Bohême et à Oberkirchen près d'Oberstein » ainsi que les cristaux mesurés par Phillips (1832).

En 1834, Kobell montre que la goethite, la lépidocrocite, le Nadeleisenerz, avaient la même composition chimique

Fe^2O^3 , H^2O différente de celle de la limonite $2 \text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$, aussi a-t-il proposé de grouper tous ces minéraux sous la désignation de goethite.

En 1901, M. A. Lacroix, en étudiant les différentes « goethites » trouva qu'elles n'avaient pas toujours les mêmes propriétés, en particulier dans le cas du rubinglimmer et des « écailles rouges en groupes palmés appelées lepidocrocite », aussi a-t-il réuni ces minéraux en une espèce distincte la lépidocrocite. M. A. Lacroix reconnaît bien que : « l'application stricte des règles de nomenclature conduirait à réserver le nom de goethite pour ces minéraux, car c'est pour la variété rubinglimmer d'Eisfeld que Lenz en 1806 a créé le nom de goethite, mais celui-ci est si universellement adopté aujourd'hui par tout le monde pour désigner le composé $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ dont les cristaux de Cornwall présentent les propriétés caractéristiques, qu'il me semble préférable de ne pas le détourner de son sens actuel. »

Néanmoins, quelques auteurs ont continué à désigner le rubinglimmer sous le nom de goethite.

Un certain nombre d'autres espèces ont été décrites comme ayant une composition chimique différente :

Hydrohématite	$2 \text{Fe}^2\text{O}^3. 1 \text{H}^2\text{O}$
Xanthosidérite	$\text{Fe}^2\text{O}^3. 2 \text{H}^2\text{O}$
Hydrogoethite.	$3 \text{Fe}^2\text{O}^3. 4 \text{H}^2\text{O}$

De sorte que, il y a une quinzaine d'années, les minéralogistes décrivaient les espèces ou variétés suivantes :

Goethite. — $\text{Fe}^2\text{O}^3. \text{H}^2\text{O}$ var. Nadeleisenerz, Onegite, Příbramite.

Lépidocrocite. — $\text{Fe}^2\text{O}^3. \text{H}^2\text{O}$ var. Rubinglimmer, Pyrrhosidérite.

Turgite. — $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$.

Hydrohématite. — $2 \text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Hydrogœthite. — $3 \text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 4 \text{H}^2\text{O}$.

Limonite. — $2 \text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$.

Xanthosidélite. — $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$.

A ces espèces qu'on considérait comme microcristallines et dont on essayait de préciser les propriétés optiques, il faut ajouter les variétés amorphes ou colloïdales : la *stilpnosidélite* (στυλπνός, brillant ; σίδηρος, fer) variété de limonite amorphe ayant l'aspect de la poix. La *limnite* ou fer des marais, se présente en masses poreuses, jaune foncé jusqu'à noir se rencontre près de la surface dans les plaines marécageuses de la Hollande, de l'Allemagne, de la Pologne et de la Russie, souvent dans les tourbières.

Telles étaient les nombreuses espèces ou variétés d'hydrate de fer que distinguaient les minéralogistes, quand Posnjak et Merwin (1), en 1919, reprenaient l'étude systématique des différentes espèces d'hydrate en appliquant des méthodes plus modernes d'analyse physico-chimique, l'analyse thermique différentielle de Le Chatelier en particulier. Après avoir examiné la gœthite de différentes origines, la xanthosidélite, la limonite, la lépidocrocite, le rubinglimmer et la turgite, ces auteurs conclurent que seuls la gœthite et la lépidocrocite étaient des monohydrates de fer $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$; la xanthosidélite était simplement de la gœthite. La turgite, dont la composition est variable, serait une solution solide de gœthite dans l'hématite. Posnjak et Merwin réservent le nom de limonite à un monohydrate de fer isotrope

(1) POSNIAK et MERWIN. *Am. J. Sci.* [4], 47, 311, 1919.

ayant adsorbé de l'eau, tout en remarquant que la nature réelle de cette substance amorphe est inconnue.

Gaubert (1), en 1925, étudiant les propriétés optiques de la limonite, constata son identité avec la goëthite en attirant l'attention sur les impuretés qu'on y trouve et qui absorbent de grandes quantités d'eau, fait qui expliquerait les écarts entre les résultats des analyses et la composition théorique.

Mais c'est l'étude aux rayons X qui a permis de classer d'une manière certaine les différents hydroxydes de fer. Les rayons X, en effet, permettent de reconnaître et d'identifier le réseau cristallin dans les cas où les méthodes ordinaires sont impuissantes. Böhm (2) a vérifié tout d'abord que la goëthite et la lépidocrocite ont des réseaux différents, puis a examiné un grand nombre de minéraux de fer hydraté et constaté que tous donnaient des diagrammes identiques, soit à ceux de la goëthite, soit à ceux de la lépidocrocite, sauf dans le cas de la turcite et de l'hydrohématite qui ont le réseau de l'hématite anhydre.

Étude des hydroxydes de fer naturels. — J'ai retrouvé les résultats de Böhm en examinant un certain nombre de minéraux provenant de la collection du Muséum d'Histoire Naturelle. Ces minéraux ont été étudiés par la méthode des poudres de Debye et Scherrer en utilisant le rayonnement K du fer, et une chambre Siemens petit modèle. Les diagrammes obtenus étaient comparés à des clichés types obtenus avec la goëthite classique de Cornwall et avec la lépidocrocite de Siegen (Rubinglimmer).

Dans tous les cas, les diagrammes obtenus coïncidaient,

(2) P. GAUBERT C. R. **181**, 869, 1925.

(3) BÖHM. *Z. f. Krist.*, **68**, 567, 1929.

aux erreurs d'expérience près, avec l'un ou l'autre des diagrammes types. Une seule exception a été constatée dans le cas de la turgite qui a donné le diagramme de l'oligiste, sesquioxyde de fer anhydre rhomboédrique.

Avant de tirer une conclusion de ces résultats, il faut remarquer que les rayons X ne permettent pas de déceler la présence, même en grandes quantités, d'un constituant amorphe, et, dans le cas d'un mélange de corps cristallisés, une faible proportion de l'un des constituants peut passer inaperçue.

Pour compléter les résultats donnés par les rayons X, je me suis adressé à l'analyse thermo-magnétique mise au point par Chaudron et Forestier (1) et déjà appliquée à l'étude des minéraux par Huggett (2).

L'analyse thermomagnétique consiste en l'étude de la variation de l'aimantation d'une substance donnée en fonction de la température. Un appareil enregistreur photographique (3) permet de tracer une courbe donnant en fonction de la température une valeur approchée de l'aimantation. Le corps à étudier est placé dans une cupule de silice, portée par un équipement mobile suspendu par trois fils, formant ainsi un pendule trifilaire, dont les oscillations sont amorties par des palettes plongeant dans l'huile. Un couple thermo-électrique plongé dans la substance contenue dans la cupule, permet d'avoir la température exacte. Ce couple mobile, avec le pendule, est relié à un galvanomètre fixe, par des fils de platine longs et fins dont la torsion est négligeable. Un rayon

(1) FORESTIER et CHAUDRON, C. R., **182**, 777, 1926.

(2) HUGGETT, Thèse Sciences Paris, 1928.

(3) FORESTIER, *Bull. Soc. phys.*, 105, 1931.

lumineux issu d'une source ponctuelle vient se réfléchir d'abord sur un miroir solidaire du pendule, traverse un prisme de Lissajoux, qui transforme ses déplacements horizontaux en déplacements verticaux, tombe ensuite sur le miroir du galvanomètre qui le réfléchit sur une plaque photographique. Sur cette plaque vient donc s'inscrire une courbe dont les abscisses donnent la température (déviations du galvanomètre) et les ordonnées les déplacements du pendule.

La cupule avec le produit à étudier et le couple thermo-électrique peuvent se déplacer dans un four électrique, placé lui-même dans l'entrefer d'un électro-aimant donnant un champ non uniforme. Il est évident que plus l'aimantation du corps étudié est grande, plus il sera attiré par l'électro-aimant et plus grand sera le déplacement vertical du spot lumineux sur la plaque photographique. Cet appareil permet de déceler de petites variations dans l'aimantation de la substance et de mesurer la température à laquelle ce changement a eu lieu. C'est ainsi que l'on a déterminé très facilement, dans le cas de corps ferromagnétiques, la température du point de Curie qui, généralement, permet de caractériser le corps.

Les hydrates ferriques ne sont pas ferromagnétiques, mais la lépidocrocite, en se déshydratant, donne un sesquioxyde de fer instable très fortement magnétique et dont la présence est immédiatement décelée par l'analyse thermomagnétique dont les courbes présentent un crochet vers 300°.

On peut ainsi reconnaître de très petites quantités de lépidocrocite mélangées à la goëthite, car cette dernière en se déshydratant ne donne pas d'oxyde magnétique.

Grâce à cette méthode j'ai pu découvrir de faibles quan-

tités de lépidocrocite dans des minéraux ne donnant aux rayons X que le diagramme de la goëthite.

A titre d'exemple, on trouvera fig. 1 des courbes

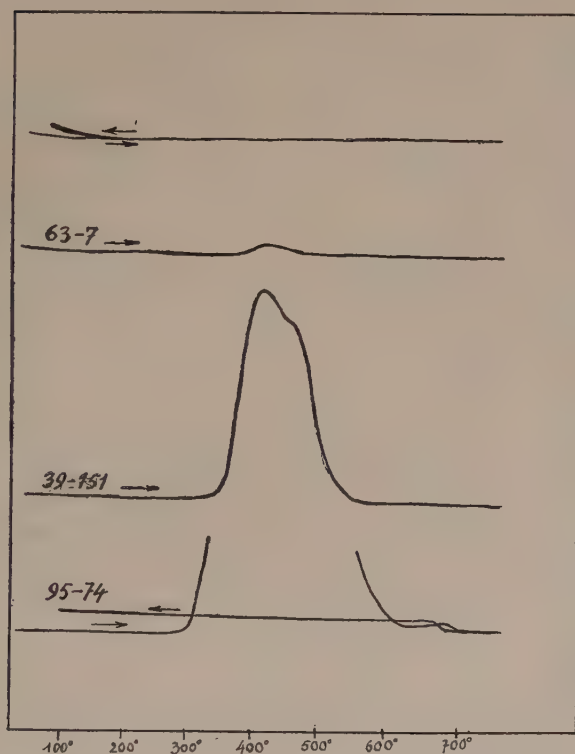


Fig. 1. — Courbes d'analyse thermomagnétique. La première courbe, obtenue avec la goëthite, ne présente aucune anomalie magnétique. Les autres courbes montrent l'apparition d'un produit très magnétique instable provenant de la lépidocrocite.

d'analyse thermomagnétique de quelques minéraux examinés.

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau suivant :

N°N°	Désignation de l'échantillon	Diagramme X	Observations
101-662	Pyrite limonitisée.....	goëthite	Pas de produit magnétique.
93-356	Turgite.....	oligiste	
2-624		goëthite	
118-11		—	
60-147	Xanthosiderite	—	Très petit crochet. L'analyse thermomagnétique n'indique pas de produit magnétique.
—	Gëthite, Alban-le-Fraysse ...	—	
63-7	Pribramite	—	
101-63	Stilpnosidërite.....	—	
116-11	Pisolites de stilpnosidërite...	—	On observe en dëshydratant un produit trës magnétique instable.
93-74	Lëpidocrocite, Chizeuil	Lëpidocrocite	
108-1349	Lëpidocrocite cristallisëe	—	
—	Rubinglimmer	—	

L'ensemble de ces résultats permet de tirer les conclusions suivantes : dans la nature toutes les variëtës d'hydrates ferriques dëcrites sont constituëes soit par la goëthite, soit par la lëpidocrocite, soit enfin par un mëlange de ces deux variëtës ; les variëtës qui paraissent amorphes au microscope, telle la stilpnosideritë, sont formëes de goëthite en trës petits grains comme le montrent les raies ëlargies du diagramme de poudres.

Il n'est pas impossible que dans ces minëraux se trouvent aussi des hydrates d'oxydes ferriques amorphes, mais les mëtodes employëes n'ont pas permis de les mettre en ëvidence.

Prëparations de l'hydroxyde de fer.

On trouve dans la littërature un certain nombre de prëparations d'hydroxyde de fer, mais un trës petit nombre de ces prëparations est susceptible de fournir des cristaux.

J'indiquerai, néanmoins, les principaux procédés permettant de préparer le monohydrate de sesquioxyde de fer.

La goethite a été préparée par Böhm (1) à partir du précipité obtenu par l'action d'un alcali sur un sel ferrique. Ce précipité est chauffé à l'autoclave avec une solution contenant deux molécules de potasse par litre.

Albrecht (2) a obtenu le même corps en oxydant le carbonate ferreux par l'eau oxygénée. Girard et Chaudron (3) en oxydant rapidement l'hydroxyde ferreux à l'air ont obtenu, eux aussi, la goethite.

La variété lépidocrocite a été obtenue :

1° par hydrolyse du ferrite de chaux (Thewlis et Williams) (4).

2° par oxydation très lente de l'hydroxyde ferreux en milieu acide (Girard et Chaudron) (5),

3° par oxydation d'une solution étendue d'un sel ferreux par l'iodate de sodium en présence de thiosulfate de sodium (Hahn et Hertrich) (6),

4° par l'oxydation lente du précipité de sulfure de fer (7),

5° par oxydation du chlorure ferreux en présence de pyridine (8).

Tous ces procédés conduisent à des produits très finement cristallisés, très souvent les particules cristallines sont si petites que les raies des diagrammes de rayons X sont très floues. Dans les meilleures préparations on

(1) BÖHM. *Z. Anorg. Chem.*, **169**, 217, 1925 et **149**, 203, 1925.

(2) ALBRECHT. *Ber.*, **69**, 1475, 1929.

(3) CHAUDRON et GIRARD. *C. R. Ac. Sc.*, **192**, 97, 1931.

(4) THEWLIS et WILLIAMS. *Trans. Farad. Soc.*, **27**, 1931.

(5) CHAUDRON et GIRARD. *C. R. Ac. Sc.*, **192**, 97, 1931.

(6) HAHN et HERTRICH *Ber.*, **56**, 1739, 1923.

(7) RÖDT et MECKLENBURG *Z. anorg. Chem.* **102**, 130, 1918, BÖHM, *Z. Krist.*, **68**, 575 1928.

(8) BAUDISCH et ALBRECHT. *J. Am. Chem. Soc.*, 943, 1932.

arrive à peine à des raies fines ce qui correspond à des grosseurs de particules de l'ordre de 0,1 à 1μ et il ne paraît pas possible de modifier ces réactions pour faire grossir les grains.

On trouve, par contre, quelques travaux déjà anciens, qui indiquent la formation d'hydrate de sesquioxyde de fer bien cristallisé. Roussin (1) indique la formation d'un hydrate d'oxyde de fer cristallisé lors de l'action de la potasse à l'ébullition sur le ferrohepta-nitrososulfure de potassium (sel noir de Roussin).

Rousseau (2) a décrit une préparation d'hydrate d'oxyde de fer cristallisé en traitant l'oxychlorure de fer par l'eau bouillante.

Ces deux procédés de préparation d'hydrate défini ont été contestés par van Bemmelen et Klobbie. Ces auteurs ont indiqué à leur tour une méthode pour préparer un hydrate défini cristallisé $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$. Cette méthode consiste dans l'hydrolyse du ferrite de sodium à la température ambiante. Van Bemmelen et Klobbie (3) étudièrent le produit d'hydrolyse des ferrites de sodium et de potassium. Ils constatèrent que ces produits, en général, n'avaient pas une composition constante et étaient hygroscopiques, absorbant des quantités d'eau variables. Dans le cas du ferrite de sodium, le produit obtenu par hydrolyse à la température ambiante n'est pas hygroscopique et sa composition correspond à $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$. Van Bemmelen et Klobbie admirent que c'est bien un hydrate défini. Ces auteurs ont décrit plusieurs facies de ferrite de sodium obtenu dans des conditions différentes :

1° En chauffant une solution concentrée de soude con-

(1) ROUSSIN. *Ann. Chim. Ph.*, [3], 52, 285, 1858.

(2) ROUSSEAU. *C. R.* 110, 1032, 1890.

(3) V. BEMMELEN ET KLOBBIE. *Journ. prakt. Chem.*, 46, 497, 1892. :

tenant 4 à 5 molécules de H^2O pour 1 molécule de $NaOH$ avec du sesquioxyde de fer dans un creuset d'argent, on obtient des baguettes, souvent croisées, de couleur jaune dont la longueur atteint 30 à 50 μ .

2° En chauffant le sesquioxyde avec la soude fondue anhydre, on n'observe plus la formation de baguettes croisées, mais on obtient des lamelles hexagonales, de couleur rouge.

Ces cristaux à aspect hexagonal ont été examinés par van der Kolk qui a trouvé qu'ils étaient uniaxes négatifs.

Les compositions de ces divers formes de ferrite de sodium ont été déterminées par van Bemmelen et Klobbie. Elles figurent dans le tableau suivant :

Pour 1 mol. Fe^2O^3 on trouve :

	Mol. de Na^2O	Mol. H^2O au-dessus de 100°	Mol. H^2O à 100°	Somme des constituants
Baguettes croisées de + 15 μ	0,65 Na^2O	0,60	0,35	100,2°/o
Baguettes croisées de 30 μ —40 μ	0,88	0,2	0,08	99,5°/o
Cristaux rhomboédriques.	0,65	0,33	0,41	100 °/o
Lamelles hexagonales.	0,92	0,107	0	100,5°/o

Seule la variété en lamelles hexagonales donnerait d'après van Bemmelen et Klobbie un hydrate défini quand on les hydrolyse à froid.

Chaudron et Girard (1) étudièrent le produit d'hydrolyse du ferrite de sodium par l'analyse thermomagnétique. Ils pensent avoir mis en évidence un hydrate dont les propriétés sont voisines de celles de la lépidocrocite; mais

(1) CHAUDRON et GIRARD. *C. R. Ac. Sc.* 192, 97, 1931.

qui en diffère par la température de déshydratation, notablement plus basse (100° au lieu de 175°).

J'ai repris les différentes expériences de Roussin, de Rousseau et de van Bemmelen-Klobbie afin d'essayer d'obtenir des cristaux de lépidocrocite suffisamment beaux pour permettre de déterminer sa structure;

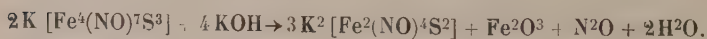
Méthode de Roussin. — M. Chipart a eu l'amabilité de me préparer le sel noir de Roussin utilisé dans cette préparation. Il s'est servi du procédé de Pawel : (1)

« Dans une solution bouillante de 35 gr. de nitrite de sodium dans 400 cm³ d'eau, on verse 400 cm³ d'une solution de sulfure neutre de potassium préparée à partir de 40 gr. de potasse caustique. On chauffe jusqu'à ébullition et on y verse, en mince filet, une solution de 150 gr. de sulfate ferreux additionné d'une goutte d'acide sulfurique. On chauffe au bain-marie une demi-heure environ. On filtre pour séparer l'hydroxyde ferrique et le soufre qui se sont formés. On ajoute au filtrat un peu de potasse et on laisse cristalliser. On purifie le corps obtenu par cristallisation dans l'eau (2). »

Le sel ainsi obtenu est cristallisé en longues aiguilles noires opaques.

En solution aqueuse, le sel noir de Roussin, traité avec précaution par la potasse, se transforme en sel rouge de Roussin ou ferrotétranitrososulfure de potassium, avec précipitation de sesquioxyde de fer.

La réaction est la suivante :



D'après Roussin : le sesquioxyde formé serait hydraté et cristallisé.

(1) PAWEL. Ber., 12, 1407 et 1949, 1879.

(2) CHIPART. Diplôme, Paris 1932.

J'ai répété cette réaction en faisant varier la température ce qui modifiait la vitesse de formation de l'oxyde. A 100° le dépôt se forme en quelques minutes, à 75° il faut attendre plusieurs heures mais, quelle que soit la vitesse de formation, le précipité rougeâtre obtenu était facile à filtrer mais ne montrait pas de cristaux visibles, même au microscope. Examiné aux rayons X, il donne des raies assez floues ne correspondant ni à l'un des monohydrates cristallisés, ni au sesquioxyde de fer rhomboédrique. Mais le diagramme est très voisin de celui obtenu avec l'oxyde magnétique provenant de la déshydratation de la lépidocrocite.

Il ne m'a donc pas été possible de préparer, par cette méthode, un hydrate de fer cristallisé.

Méthode de Van Bemmelen et Klobbie. — J'ai refait les expériences de ces auteurs en utilisant le ferrite de sodium, soit en poudre très fine, soit en cristaux isolés que j'ai réussi à préparer.

La ferrite de sodium s'obtient par l'action directe de la soude fondue sur le sesquioxyde de fer à la température du rouge sombre. Cette préparation peut être faite dans un creuset d'argent mais celui-ci est attaqué à la longue, aussi ai-je utilisé des creusets de fer embouti qui s'attaquent beaucoup plus vite mais sont moins coûteux.

Ainsi que l'indique Van Bemmelen, au bout de 2 heures environ, on trouve de petits cristaux de ferrite dont les dimensions ne dépassent pas 40 μ .

Je pensais faire grossir les cristaux par un chauffage très prolongé, aussi ai-je remplacé le four à gaz qu'utilisait Van Bemmelen, par un four électrique à résistance permettant d'éviter la carbonatation de la soude. Le résultat obtenu a été tout le contraire de ce que j'attendais. En

évitant la carbonatation de la soude je n'obtenais plus de cristaux de ferrite de sodium, même en chauffant longtemps.

J'ai essayé alors d'opérer sans prendre de précaution pour éviter la carbonatation de la soude en me servant d'une grosse flamme d'un bec Meker. Effectivement la soude se carbonatait assez vite et j'étais obligé d'en ajouter plusieurs fois pour que l'opération puisse durer quelques heures. Au bout de 3 heures on voyait scintiller des paillettes de ferrite de l'ordre du millimètre; mais pratiquement on ne gagne guère à chauffer plus de 4 à 6 heures.

Par ce procédé, dérivé de celui de Van Bemmelen, mais avec un dispositif qui facilite la carbonatation, je suis parvenu à préparer des cristaux de ferrite de sodium dont les plus grandes dimensions sont de l'ordre de 2 à 3 mm, c'est-à-dire 100 fois plus gros que ceux obtenus par Van Bemmelen.

Sur ces cristaux, j'ai vérifié toutes les observations cristallographiques publiées par Van Bemmelen et Klobbie. L'analyse chimique m'a donné également des résultats sensiblement les mêmes. Les diagrammes de rayons X faits avec des produits d'hydrolyse obtenus à température ambiante ainsi qu'à chaud étaient toujours différents de ceux de la goethite et de la lepidocrocite. Ces diagrammes sont analogues aux clichés de l'oxyde de Malaguti obtenu à partir de la lepidocrocite. L'existence d'un hydrate provenant de l'hydrolyse du ferrite de sodium est considérée comme fort improbable par Posnjak et Merwin (1).

Méthode de Rousseau. — Un cristal d'oxychlorure de fer se transforme, d'après Rousseau, en un cristal d'hydrate d'oxyde de fer différent de la goethite tout en gardant sa transparence et son aspect extérieur. Grâce à M. A. Lacroix j'ai pu examiner les cristaux microscopiques provenant des

(1) POSNJAK et MERVIN. *Am. J. Sci.* [4] 47, 339, 1919.

expériences mêmes de Rousseau et reconnaître qu'ils étaient de la lépidocrocite.

Les cristaux de Rousseau étaient malheureusement très petits, ils avaient 0,1 à 0,2 mm. J'ai entrepris alors d'en préparer de plus gros. Je suis bien arrivé à préparer de gros cristaux d'oxychlorure de fer et j'ai constaté qu'ils se transforment par hydrolyse en lépidocrocite, mais les cristaux d'oxychlorure d'une certaine taille se déforment très facilement. Ce fait ne m'a pas permis d'utiliser les cristaux de lépidocrocite synthétique pour la recherche de sa structure.

STRUCTURE DE LA GÖETHITE

La goëthite, monohydrate de sesquioxide de fer orthorhombique, se présente comme nous venons de le voir généralement en masses fibreuses, mais dans quelques gisements on trouve de beaux cristaux. Le gisement le plus classique se trouve au Cornwall; les cristaux de ce gisement ont été étudiés surtout par Phillips qui a déterminé les rapports des paramètres; ils sont les suivants :

$$a : b : c = 0,9185 : 1 : 0,6068.$$

Ces cristaux se présentent en colonnes striées parallèlement à l'allongement avec, très souvent, les faces m , m et g^1 , et terminés par e^1 (011) et $b^1/2$ (112)

La goëthite présente un clivage parfait suivant g^1 (010) et un autre médiocre suivant h^1 (100), sa cassure est irrégulière, la dureté est 5, sa densité varie, d'après Hintze, entre 3,8 et 4,4.

Propriétés optiques. — Les faces planes présentent un éclat adamantin, submétallique, souvent mat. Les cristaux épais sont noirs. En lames minces la goëthite est brune ou jaune. Sa poussière est jaune clair. Elle a un pléochroïsme intense : l'absorption suivant n_m est plus grande que suivant n_p qui à son tour est plus grande que l'absorption suivant n_g . Observée en lumière blanche polarisée, une lame de goëthite paraît :

jaune orangé clair quand la vibration est parallèle à c					
brune	»	»	»	»	à a
jaune brunâtre	»	»	»	»	à b

Le plan des axes optiques est parallèle à p (001) pour

les radiations jaunes, et parallèle à h^1 (100) pour le rouge. La bissectrice aiguë négative reste toujours normale à g^1 (010). La dispersion est donc très intense ($r < v$) comparable à celle de la brookite mais de signe contraire.

L'angle des axes optiques dans l'air ($2E$) est, d'après Pélikan (1) :

$2E = 58^{\circ}31'$	$67^{\circ}42'$	$36^{\circ}46'$
rouge	vert	jaune.

La goëthite présente une propriété curieuse signalée par

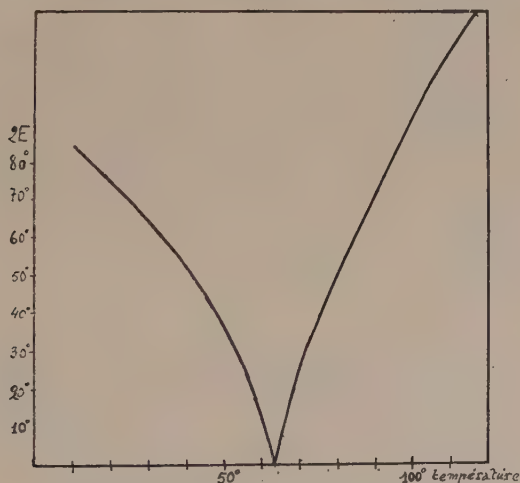


Fig. 2. — Variation de l'angle des axes optiques de la goëthite avec la température d'après Mügge (*N. Jahrb. Min.*, **1**, 66, 1916).

M. Gaubert et qui permet de l'identifier aisément en plaques minces : la biréfringence varie beaucoup avec la température de sorte que si on observe un spectre cannelé on voit les cannelures se déplacer quand on chauffe la préparation.

(1) PELIKAN, *Tschermak Min. Pétr. Mitt.*, **14**, 1, 1894.

Mügge (1) avait précédemment étudié la variation de l'angle des axes optiques pour la raie jaune du mercure en fonction de la température.

Les indices de la goethite ont été déterminés par Posnjak et Merwin (2) sur un cristal provenant du Cornwall en utilisant la raie du sodium. Ils ont trouvé les nombres suivants :

$$n_g = 2,40 \qquad n_m = 2,39 \qquad n_p = 2,26$$

Pour la radiation de longueur d'onde $0\mu,610$ le cristal devient uniaxe.

Les cristaux de goethite que j'ai étudiés (3) provenaient de la mine " Restormel " à Lanlivery (Cornwall). Ils m'ont été aimablement donnés par M. Ungemach. Ces cristaux, contrairement à un certain nombre d'autres échantillons provenant de la même région, m'ont donné de bons diagrammes et ont servi à mesurer les paramètres.

Ces paramètres, déterminés avec la radiation K du fer ($1,932 \text{ \AA}$) sont les suivants :

$$a = 4,64 \text{ \AA} \qquad b = 10,0 \qquad c = 3,03$$

La précision des mesures ne dépasse pas $1/200$.

Le réseau polaire construit à partir des diagrammes de cristal tournant, est un réseau de parallélipèdes rectangles simples qui présente les particularités suivantes :

1) Dans le plan $X=0$ les nœuds qui correspondent aux taches (0 q r) manquent pour q impair, ce qui indique que le plan 100 est un plan de symétrie avec glissement $1/2 \vec{b}$ parallèle à $[010]$

2) Dans le plan $Y=0$ les nœuds qui correspondent aux

(1) MÜGGE. N. Jahrb. Min. 1, 66, 1916.

(2) POSNJAK ET MERWIN, loc. cit.

(3) S. GOLDSZTAUB. C. R. 195, 964, 1932.

taches $p0r$ telles que $p+r$ est impair manquent, ce qui entraîne l'existence d'un plan de symétrie parallèle à (010) avec glissement diagonal $1/2 (\vec{a} + \vec{c})$,

3) Aucune autre disparition systématique de nœuds n'ayant été constatée, en particulier, dans le plan $Z=0$,

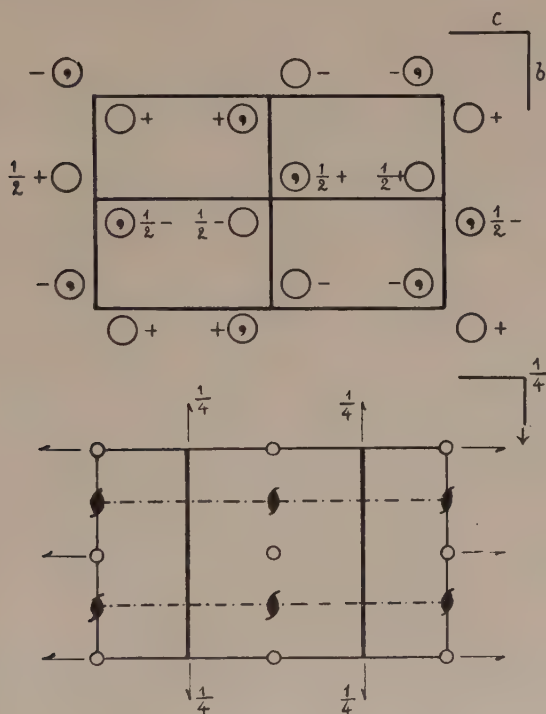


Fig. 3. — Groupe de symétrie $V_h^{16} b n m$.

on déduit le groupe de symétrie $V_h^{16} b n m$ en admettant que la goethite est holoèdre. (Le groupe C_{2v}^3 est également compatible avec ce réseau polaire, mais il est hémèdre).

Composition du motif cristallin. — La composition chi-

mique de la goethite correspond à la formule FeO.OH . Elle résulte d'un grand nombre d'analyses très concordantes.

La densité, d'après Hintze, varie entre 3,8 et 4,4.

En admettant que la maille contienne quatre fois le groupement FeO.OH on trouve pour la densité 4,17.

Il faut donc fixer dans la maille la position de 4 atomes Fe, de 8 atomes O et de 4 atomes H.

Dans le groupe de symétrie $V_h^{16} bnm$ un point en position générale et ceux qui s'en déduisent par les opérations de symétrie forment 8 points homologues. Les atomes d'oxygène au nombre de 8 pourront occuper la position la plus générale dans la maille et dépendront de trois paramètres. Le fer et l'hydrogène dont il existe 4 atomes par maille devront occuper des positions particulières : ils devront être dans des plans de symétrie. La position d'un point dans un plan, dépend de 2 paramètres ; de sorte que la structure complète de la goethite comporte : 2 paramètres pour Fe, 2 pour H et 3 pour O, soit 7 en tout. Pour déterminer une telle structure il faut avoir recours à des artifices, car il est impossible d'étudier systématiquement un problème qui dépend d'un aussi grand nombre de paramètres. Je me suis servi de la remarque suivante relative à la déshydratation de la goethite :

Quand on déshydrate un cristal de goethite il se transforme en sesquioxyde de fer Fe_2O_3 rhomboédrique. J'étudierai plus loin cette déshydratation et je ne signalerai ici que l'existence d'une pseudomorphose. Le cristal de goethite malgré le départ d'eau conserve non seulement la forme extérieure mais donne encore aux rayons X un diagramme de cristal tournant permettant de déterminer les nouveaux paramètres qui sont bien ceux de l'oligiste.

On remarque qu'il existe des rapports simples entre

les paramètres de l'oligiste et ceux de la goethite qui leur correspondent :

Goethite. . .	[100] 4,64 Å	[010] 10,0 Å	[001] 3,03 Å
Goethite déshydratée .	13,8 Å	5,05 Å	8,75 Å
Oligiste . . .	Λ_3 13,73 Å	Λ_2 5,04	[112] 8,73

Or, la structure de l'oligiste est bien connue, les atomes d'oxygène forment un assemblage quasi compact. En effet, si on calcule les paramètres de l'oligiste, en admettant que les atomes d'oxygène dont le diamètre est 2,7 Å soient en contact formant un assemblage hexagonal compact, on trouve les nombres suivants :

$$\Lambda_3 \text{ 13,23 Å} \quad \Lambda_2 \text{ 4,68 Å} \quad [11\bar{2}] \text{ 8,1 Å}$$

J'ai donc supposé, que dans la goethite les atomes d'oxygène formaient un assemblage sensiblement compact. En effet, les paramètres de l'empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène (diamètre 2,7 Å) rapporté à trois axes trirectangulaires suivants :

L'axe ternaire OX; une rangée OZ d'atomes en contact dans le plan perpendiculaire à l'axe ternaire, une rangée OY perpendiculaire aux 2 premières, sont :

$$a' = 4,40 \quad b' = 4,68 \quad c' = 2,7 \text{ Å}$$

présentant des rapports simples avec les paramètres de la goethite

$$a = 4,64 \sim a' \quad b = 10,0 \sim 2b' \quad c = 3,03 \sim c'$$

Des relations analogues ont été signalées par Deflandre (1)

(1) DEFlandre. *Bull. Soc. Min.*, 55, 140, 1932.

dans le cas du diaspre AlO.OH considéré généralement comme isomorphe de la goëthite.

Dans le cas du diaspre l'accord avec les paramètres de l'assemblage hexagonal compact est plus satisfaisant à cause du plus petit diamètre de l'aluminium qui écarte moins les oxygènes que ne le fait le fer.

Un édifice hexagonal compact d'atomes d'oxygène

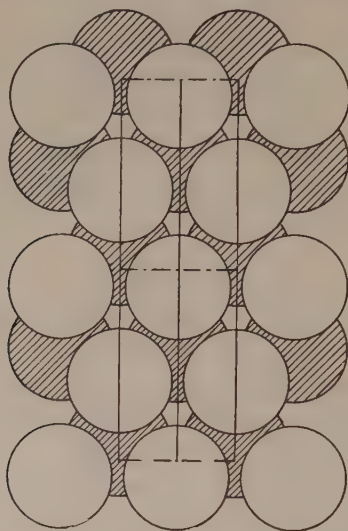


Fig. 4. — Arrangement des atomes d'oxygène et des oxhydyles dans la goëthite.

rend compte de la symétrie du groupe V_h^{16} si on place les plans de symétrie comme l'indique la figure 4.

On a représenté deux couches d'atomes d'oxygène l'une au niveau zéro, l'autre au niveau $1/2$, les couches suivantes sont composées d'atomes qui se projettent alternativement sur les atomes de la couche zéro et sur ceux de la couche $1/2$. Les traits pleins figurent les plans de symétrie m , les traits mixtes représentent les plans de symétrie n avec

glissement diagonal $1/2 \begin{pmatrix} \vec{a} + \vec{c} \end{pmatrix}$, enfin les plans b avec glissement $1/2 \vec{b}$ sont parallèles au plan de la figure et situés au niveau zéro et au niveau $1/2$.

En plaçant l'origine des coordonnées en un point commun aux trois plans de symétrie (b, n, m) on trouve pour les coordonnées des atomes d'oxygène les valeurs suivantes :

$$O_1 \begin{cases} 0, \xi, 0 \\ 0, 1/2 + \xi, 0 \\ 1/2, -\xi, 1/2 \\ 1/2, 1/2 - \xi, 1/2 \end{cases} \quad \xi = 1/24 \quad O_2 \begin{cases} 1/2, \eta, 0 \\ 1/2, 1/2 + \eta, 0 \\ 0, -\eta, 1/2 \\ 0, 1/2 - \eta, 1/2 \end{cases} \quad \eta = 1/4 - \xi = 5/24$$

On a supposé, pour fixer la première coordonnée, que les atomes d'oxygène sont dans les mêmes plans parallèles à (100) que dans l'assemblage hexagonal non déformé. Cette condition qui n'est pas exigée par le groupe de symétrie est au moins très approchée comme le montrera plus loin l'accord entre les intensités des faisceaux diffractés prévus et observés.

On trouve avec cette disposition deux groupes de quatre atomes homologues, ce qui fait jouer un rôle différent à chaque groupe d'atome.

Les atomes d'oxygène laissent entre eux des lacunes comprises, soit entre six atomes d'oxygène, lacunes octaédriques, soit entre quatre atomes d'oxygène, lacunes tétraédriques. On trouve dans la maille 8 lacunes octaédriques et 16 lacunes tétraédriques, toutes homologues 4 à 4. Les atomes de fer doivent se trouver à l'intérieur de ces lacunes.

Les centres de ces lacunes qui se trouvent dans les plans de symétrie vrais, ont pour coordonnées :

$$u, v, 0; \bar{u}, \frac{1}{2} + v, 0; \quad \frac{1}{2} + u, \bar{v}, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{2}$$

Il n'existe que trois arrangements distincts obtenus en donnant aux atomes Fe les valeurs suivantes :

- 1) $u = \pm 1/4$, $v = 3/8$ qui les placent dans les lacunes octaédriques.
- 2) $u = \pm 1/8$, $v = 5/24$.
- 3) $u = \pm 3/8$, $v = 1/24$ qui les placent dans les lacunes tétraédriques.

Pour choisir entre ces trois solutions j'ai comparé les intensités relatives des taches obtenues sur des diagrammes de cristal tournant. J'ai constaté que :

la tache (172) est plus intense que (152)
» (151) » » (131)
» (433) » » (413)
» (131) » » (130)

Les intensités de ces taches calculées à partir de la structure doivent vérifier ces inégalités.

Comme les angles de Bragg qui correspondent aux taches dont on compare l'intensité ne sont pas très différents, nous admettrons que le facteur de diffraction des atomes est le même dans les deux cas de sorte que, avec cette approximation, les inégalités dans les intensités ne dépendent plus que du facteur de structure. Ce facteur de structure est de la forme :

$$\mathcal{F}_O \sum e^{2\pi i (px + qy + rz)} + \mathcal{F}_{Fe} \sum e^{2\pi i (px + qy + rz)}.$$

Les sommes Σ étant étendues aux coordonnées des 8 atomes d'oxygène d'une part et des 4 atomes de fer d'autre part.

Si on se reporte aux valeurs des coordonnées données

plus haut, on trouve (en tenant compte de la relation $\eta = 1/4 - \xi$).

$$\begin{aligned} & \mathcal{F}_0 \ 8 \cos q \frac{\pi}{2} \cos \pi \frac{q-2r}{4} \cos \left(2\pi q \xi - \pi \frac{q+2p}{4} \right) \\ & + \mathcal{F}_{Fe} \ 4 \cos \left(2\pi p u - \frac{q}{2} \pi \right) \cos \left(2\pi q v - \pi \frac{p+r}{2} \right) \end{aligned}$$

On remarque que l'amplitude de l'onde résultante diffractée par les 8 atomes d'oxygène de la maille est nulle si $q+2r$ n'est pas divisible par 4 (en particulier si q est impair).

De sorte que dans le cas des taches considérées le facteur de structure se réduit à celui des atomes de fer.

Il est :

$\sin 2\pi u \ \sin 2\pi qv$ pour les taches (172), (152), (130),
et :

$\sin 2\pi u \ \cos 2\pi qv$ pour les taches (151), (131), (433), (413).

Ces expressions sont proportionnelles aux amplitudes des ondes diffractées, leurs intensités se classent donc comme les carrés de ces expressions.

Les coordonnées u et v des atomes de fer doivent donc satisfaire aux inégalités suivantes :

$$\sin^2 14 v > \sin^2 10 v.$$

$$\cos^2 10 v > \cos^2 6 v.$$

$$\sin^2 6 v > \sin^2 2 v.$$

$$\cos^2 10 v > \sin^2 6 v.$$

Les valeurs de v qui satisfont à ces inégalités sont laissées en blanc dans le tableau suivant :

0	1/8	2/8	3/8	4/8	5/8	6/8	7/8	8/8	
									(172) > (152)
									(151) > (131)
									(433) > (413)
									(151) > (130)
	tétr		oct		tétr.		oct		

On voit que seules les valeurs de v comprises entre $3/8$ et $3/8 + 1/32$ sont possibles ($v=7/8$ est équivalent à $3/8$ à une translation $1/2$ près). Ces valeurs de v correspondent à des points placés à l'intérieur des lacunes octaédriques. Une détermination plus précise du paramètre v est obtenue par l'étude des réflexions successives sur le plan g^1 (010); la tache (080) n'apparaissant pas sur les clichés doit être très faible, ce qui conduit à attribuer à v la valeur 0,40.

En faisant varier u autour de la valeur $1/4$, j'ai trouvé

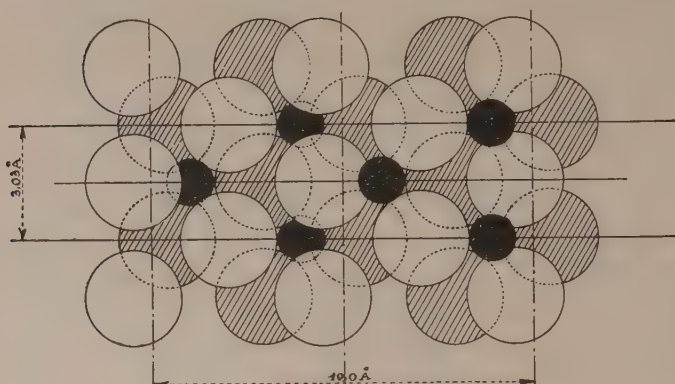


Fig. 5. — Structure de la goëthite.

que le meilleur accord des intensités calculées et des intensités observées sur les clichés était obtenu pour :

$$u = 1/4 + 1/20 = 0,30.$$

De sorte que les coordonnées des atomes de Fe et de O s'écrivent :

$$\begin{array}{l} O_1 \left\{ \begin{array}{l} 0 \quad 1/24 \quad 0 \\ 0 \quad 13/24 \quad 0 \\ 1/2 \quad -1/24 \quad 1/2 \\ 1/2 \quad 11/24 \quad 1/2 \end{array} \right. \quad O_2 \left\{ \begin{array}{l} 1/2 \quad 5/24 \quad 0 \\ 1/2 \quad 17/24 \quad 0 \\ 0 \quad -5/24 \quad 1/2 \\ 0 \quad 7/24 \quad 1/2 \end{array} \right. \quad Fe \left\{ \begin{array}{l} 0,28 \quad 0,40 \quad 0 \\ -0,28 \quad 0,90 \quad 0 \\ 0,78 \quad -0,40 \quad 0,5 \\ 0,22 \quad 0,10 \quad 0,5 \end{array} \right.$$

Cette disposition admise, j'ai calculé les intensités des taches de diffraction pour un certain nombre de plans réticulaires et ai constaté un accord satisfaisant.

Le calcul de l'intensité du faisceau de rayons X monochromatique réfléchi par les différents plans réticulaires pqr d'un cristal en mosaïque se fait par la formule

$$I_{pqr} = K \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} F_{pqr}^2$$

K est une constante pour une radiation et pour un cristal donnés et reste la même pour tous les plans réticulaires pqr ;

θ désigne l'angle de rencontre du faisceau incident avec les plans pqr ;

F_{pqr} est le facteur de structure qui tient compte du pouvoir de diffraction des différents atomes dans la direction définie par l'angle θ , et de la distribution de ces atomes dans la maille. Dans le cas actuel

$$F_{pqr} = \mathcal{F}_O \Sigma e^{2\pi i (p x + q y + r z)} + \mathcal{F}_{Fe} \Sigma e^{2\pi i (p x + q y + r z)}$$

(Le rôle des atomes d'hydrogène dans la diffraction est négligeable.)

Les coefficients $\mathcal{F}$, amplitude de l'onde diffractée par un seul atome, sont donnés en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, pour différents atomes, dans un mémoire de R. W. James et G. W. Brindley (1). Les données de ces auteurs ont été utilisées

(1) JAMES et BRINDLEY. Phil. Mag. 12, 81. 1931.

pour tracer les courbes relatives aux différents atomes
constituant les corps étudiés.

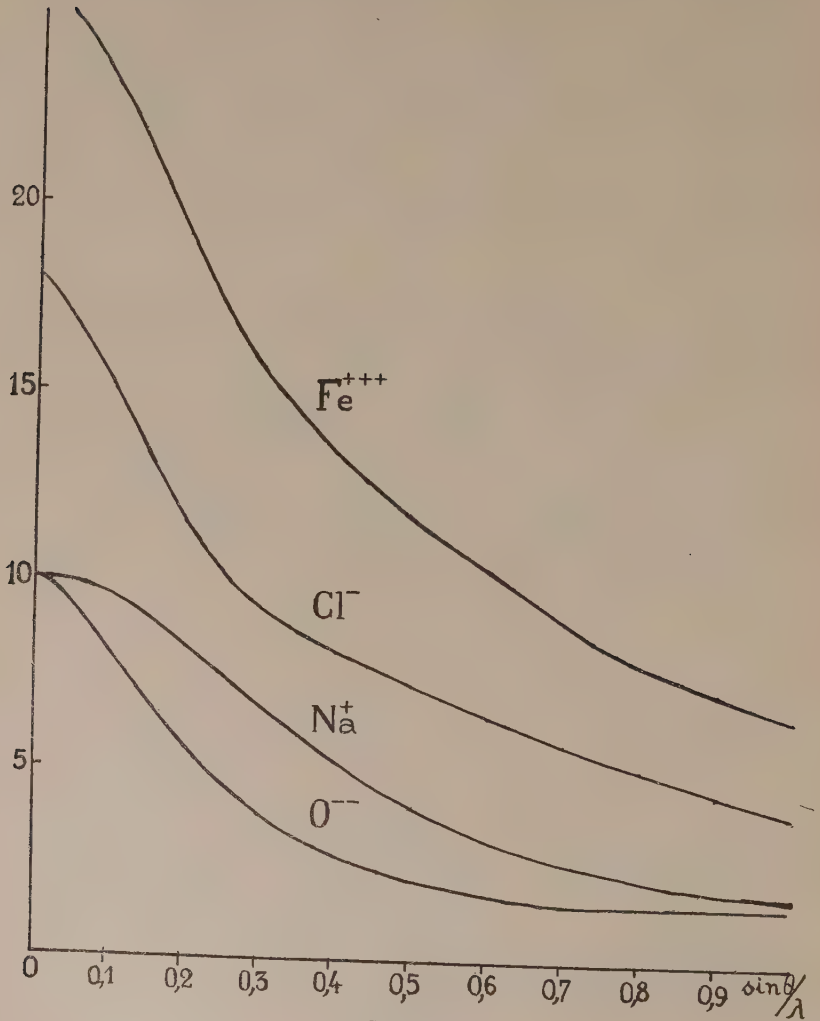


Fig. 6.

Les intensités observées et calculées des différents faisceaux diffractés sont groupées dans le tableau suivant :

Indices des plans réticulaires	$\sin \theta$	$\sqrt{I}$	Intensités observées
020	0,070	23,8	ti
040	0,141	26,4	ti
060	0,212	19,3	i
080	0,283	2,5	ϵ
0100	0,354	17,5	i
100	0,076	0	o
110	0,083	46,6	ti
120	0,104	19,6	i
130	0,130	46,5	ti
140	0,161	39,8	i
202	0,276	11,8	i
212	0,280	11,4	m
222	0,285	5,9	f
232	0,297	4	ϵ
242	0,311	19,3	i
252	0,328	11,5	i
121	0,156	18,4	i
131	0,175	12,2	i
141	0,198	8,9	i
151	0,224	29,2	ti
102	0,245	0	o
112	0,247	15,3	i
122	0,255	7,9	m
132	0,267	23,1	ti
142	0,282	12,4	i
152	0,301	0	ϵ
162	0,323	3,7	ϵ
172	0,347	16,9	i

(Rayonnement K du molybdène)

Discussion de la structure. — Pour établir cette structure, j'ai supposé que la goethite comporte un assemblage sensiblement compact d'atomes d'oxygène. Cette hypothèse conduit à admettre l'existence de deux sortes d'atomes d'oxygène (O_1 et O_2).

L'étude des intensités des taches de diffraction a permis de fixer la position des atomes de fer. Les atomes d'hydrogène ne participent pratiquement pas à la diffraction des rayons X. Il est, donc, impossible de déterminer leur position par une étude aux rayons X. On est réduit aux conjectures.

On peut supposer l'existence de différents ions ou groupements : 1° des ions O^{--} et H^+ ; 2° des ions O^{--} et OH^- ; 3° des ions O^{--} et des groupements H^2O .

L'étude des spectres d'absorption infra-rouges permet

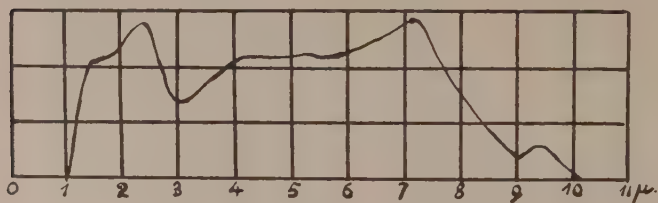


Fig. 7. — Courbe d'absorption dans l'infra-rouge obtenue par Coblentz avec la goethite.

de choisir l'arrangement le plus probable. L'existence d'oxyhydryles paraît être en effet démontrée par l'étude de Coblentz(1) qui trouve une bande d'absorption à 3 μ correspondant bien au groupement OH. Cet auteur n'a pas trouvé de bande d'absorption à 6 μ correspondant au groupement H^2O . M. Lecomte en étudiant avec un spectrographe enregistreur très sensible une lame taillée dans un cristal de goethite de Florissant, Colorado a trouvé une

(1) COBLENTZ. Infra-Red absorption spectra, *Publ. Carnegie Inst.*, N° 35, 1905.

bande faible d'absorption vers $6\ \mu$. Cette bande est bien trop faible pour être due à l'eau, on pourrait l'attribuer à une harmonique.

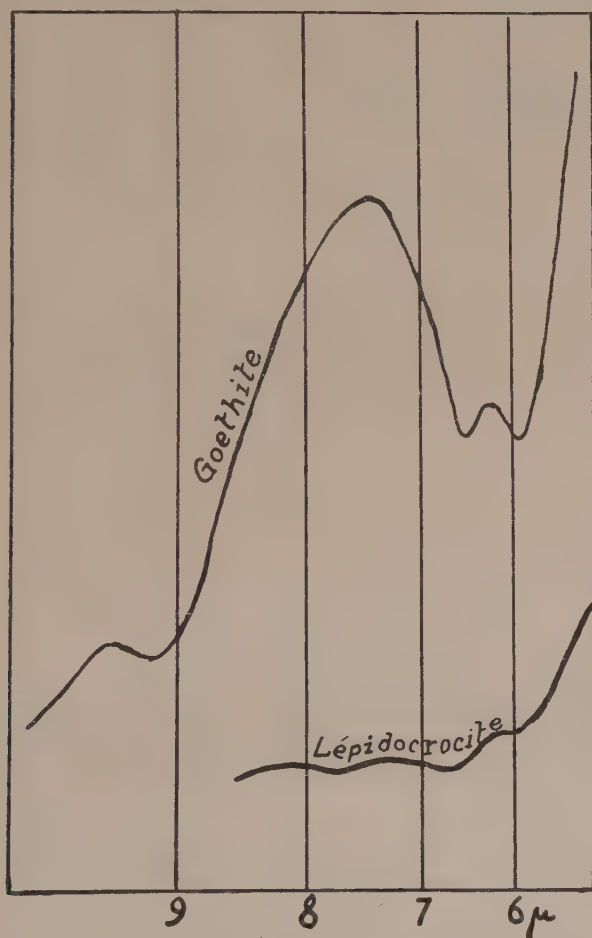


Fig. — Courbes d'absorption dans l'infra-rouge obtenues par M. Lecomte avec la goëthite (Florissant, Colorado) et la lépidocrocite (Siegen).

résulter que dans la goethite existent des oxhydroyles OH mais non des groupements H^2O . Dans ces conditions, il est naturel de faire occuper aux oxhydroyles des positions homologues. Nous les placerons en O^2 , les oxygènes occupant les positions O^1 .

La répartition des atomes dans les plans (010) est représentée par la figure suivante :

De l'étude de spectres d'absorption infra-rouges il semble

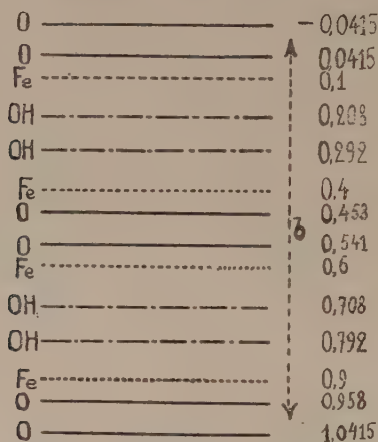


Fig. 9. — Répartition des atomes dans les plans (010) de la goethite.

La structure ainsi envisagée ne vérifie pas la règle de Pauling. D'après cet auteur le flux de force émis par un ion électropositif (ce flux étant proportionnel à la charge de l'ion est égal à 3φ dans le cas de Fe^{+++}) est réparti également entre tous les ions électronégatifs, ses voisins immédiats. Or dans la structure de la goethite un atome de fer trivalent est entouré de 6 atomes d'oxygène ou oxhydroyles placés au sommet d'un octaèdre. Chaque atome électronégatif recevra donc d'un atome de fer voisin un flux

égal à $\frac{3}{6} \varphi$. D'après Pauling chaque atome négatif de charge ne reçoit des différents atomes positifs voisins un flux total égal à $n \varphi$. Les ions O^{--} doivent donc recevoir 2φ et les ions OH^- φ . Or dans la structure proposée tous les ions électronégatifs reçoivent le même flux $\frac{3}{2} \varphi$. Néanmoins la compensation des charges des ions par les flux de force qu'ils reçoivent est réalisée dans cette structure si on admet que le flux émis par les ions Fe^{+++} n'est pas partagé également entre tous ses voisins immédiats. En envoyant $\frac{2}{3} \varphi$ à chaque ion O et $\frac{1}{3} \varphi$ à chaque oxhydryle voisin, tous les ions électronégatifs recevraient des flux égaux à leur charge. (2φ pour les O et φ pour les OH).

Déshydratation de la goethite.

La goethite, en se déshydratant, donne directement la variété stable de sesquioxyde de fer, ainsi qu'on le constate sur les clichés de poudre. Un cristal isolé déshydraté ne change pas sensiblement de forme extérieure, les faces cristallines restent aussi brillantes, mais leur éclat change, ainsi que la couleur de la poussière qui deviennent ceux de l'oligiste. Si on étudie un tel cristal par la méthode de Laue ou par celle du cristal tournant, on constate que les diagrammes sont ceux que donne un cristal isolé; on a donc affaire à une pseudomorphose particulière.

Dans les cas des diagrammes de Laue les résultats sont moins parfaits car cette méthode est plus sensible à un déréglage, tandis que dans le cas du cristal tournant, les

clichés obtenus sont aussi bons que ceux donnés par des cristaux ordinaires.

Ces résultats avaient été déjà signalés par Böhm, mais cet auteur n'avait pas remarqué que les clichés de cristal tournant faits autour de Λ_3 du cristal déshydraté présentaient toujours un plan de symétrie, même pour des rotations du cristal inférieures à 60° , ce qui conduit à admettre pour cet édifice un plan de symétrie vrai perpendiculaire à l'axe ternaire, plan qui n'existe pas dans l'oligiste rhomboédrique. Le cristal de goethite déshydraté ne donne donc pas un seul cristal d'oligiste, comme le disait Böhm, mais un ensemble de cristallites orientés à 180° les uns des autres. Cet édifice cristallin a évidemment la symétrie requise.

Ce résultat n'est pas surprenant, car l'axe binaire b de la goethite, dont les extrémités sont équivalentes devient l'un des axes binaires de l'oligiste dont les extrémités sont différentes. Par conséquent, il n'y a pas de raison pour que l'axe binaire de l'oligiste provenant de la goethite prenne l'une ou l'autre des positions parallèles ou anti-parallèles.

Les orientations des deux réseaux sont les suivantes :

Goethite....		a [100]	b [010]	c [001]
Oligiste		Λ_3 [111]	L_2 [110]	[112]

Le cristal de goethite deshydraté a été examiné en lumière réfléchie par M. J. Orsel. La section taillée perpendiculièremment à l'axe c de la goethite ne présente pas de biréflexence, et son pouvoir réflecteur dans le bleu (0,32) est sensiblement le même que le pouvoir réflecteur maximum de l'oligiste (0,32).

STRUCTURE DU FERRITE DE SODIUM

Le premier résultat de l'étude du ferrite de sodium aux rayons X(1) a été de bien montrer que les cristaux obtenus n'étaient pas de l'oligiste quoique lui ressemblant beaucoup. En effet, les diagrammes de cristal tournant effectués autour des directions $[11\bar{2}]$ et $[1\bar{1}0]$ ont permis de déterminer les paramètres suivant ces directions. (Ces directions ont été préalablement repérées sur le cristal grâce à un cliché de Laue montrant une symétrie ternaire.) D'autre part l'application de la formule de Bragg :

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

donne la distance des plans (111). Les valeurs ainsi trouvées sont :

$$n_{[11\bar{2}]} = 5,30 \text{ \AA} \quad n_{[1\bar{1}0]} = 3,05 \text{ \AA} \quad d_{(111)} = 5,3 \text{ \AA}$$

tout à fait différentes de celles de l'oligiste.

L'étude des diagrammes de cristal tournant conduit à un réseau polaire rhomboédrique sans qu'il y ait de disparition systématique de taches. Le groupe de symétrie qui s'en déduit est le groupe $D_{3d}^5 R\bar{3}m$.

On calcule facilement, à partir des données ci-dessus, les dimensions de la maille rhomboédrique, l'arête a du rhomboèdre est égale à : $a = 5,59 \text{ \AA}$ et l'angle de 2 arêtes $31^\circ 20'$.

La densité du ferrite de sodium a été déterminée en faisant flotter un cristal dans la liqueur de Clerici. La

(1) S. GOLDSZTAUB, C.R. 196, 280, 1933.

liqueur de Clerici, mélange de malonate et de formiate de thallium, permet par simple dissolution dans l'eau de préparer des liquides dont la densité peut atteindre 5. Pour débarrasser les cristaux des bulles d'air on fait le vide au-dessus du liquide. La densité du liquide est

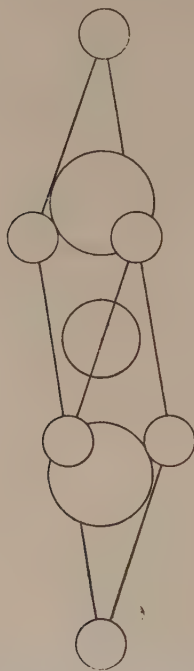


Fig. 10. — Maille rhomboédrique
du ferrite de sodium.

ensuite déterminée par la balance de Westphal. La densité ainsi mesurée pour le ferrite de sodium est 4,23.

En admettant pour le ferrite de sodium la composition donnée par Van Bemmelen et Klobbie : $\text{Fe}^{\text{v}}\text{O}^{\text{v}}\text{Na}^{\text{v}}\text{O}$, et supposant que la maille rhomboédrique contient 1 atome

Fe, 2 atomes O et 1 atome Na, on trouve pour densité calculée : 4,3.

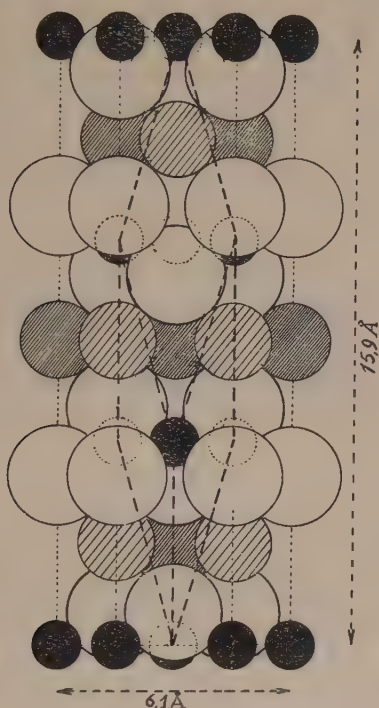


Fig. 11. — Structure du ferrite de sodium.

Les conditions de symétrie du groupe $D_{3d}^5 R\bar{3}m$ permettent de déterminer l'arrangement des atomes dans la maille. Il n'existe, en effet, que deux points seulement sans degré de liberté ; ce sont : le centre et les sommets du rhomboèdre.

La maille ne contenant que 1 atome Fe et 1 atome Na, on place, par exemple, 1 atome de fer au sommet et l'atome de sodium au centre.

Les deux atomes d'oxygène qu'il reste à placer doivent occuper des positions équivalentes. On ne peut donc les disposer que sur l'axe ternaire symétriquement de part et d'autre du centre à une distance u .

Le problème se réduit donc à la détermination d'un seul paramètre u .

Ce paramètre u a été déterminé en remarquant que les réflexions sur les plans réticulaires pqr sont nulles quand la somme $p+q+r=9$, sont nulles ou faibles. Ce fait permet d'attribuer à u les valeurs $2/9$, $4/9$, mais seule la valeur $2/9$ est en accord avec les distances atomiques. On trouve, en effet, dans ces conditions la distance Fe-O égale à $1,95 \text{ \AA}$.

Les coordonnées des différents atomes sont donc :

$$\text{Na} \dots 000 \quad \text{Fe} \dots 1/2, 1/2, 1/2 \quad \text{O} \left\{ \begin{array}{l} 2/9, \quad 2/9, \quad 2/9 \\ -2/9, \quad -2/9, \quad -2/9 \end{array} \right.$$

Les intensités se calculent toujours par la même formule :

$$I = K \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} F^2.$$

Le facteur de structure est ici :

$$\mathcal{F}_{\text{Na}} + 2 \mathcal{F}_{\text{O}} \cos 2\pi u (p + q + r) + \mathcal{F}_{\text{Fe}} e^{\pi i (p+q+r)}.$$

Réflexions sur le plan 111 de la radiation K Mo.

Indices	Sin. θ	$\sqrt{I}$	Intensités appréciables
111	0,066	51,5	ti
222	0,133	31,5	ti
333	0,20	1,1	o
444	0,266	14,5	i
555	0,334	10,2	m

Indices	Sin. θ	$\sqrt{I}$	Intensités appréciables
323	0,367	41,5	ti
434	0,757	11,8	i
534	0,961	18,2	i
545	0,920	22	i
312	0,376	14,6	i

Cette structure comporte parallèlement à a' (111) des couches d'oxygène distantes alternativement de $1/9$ et $2/9$. Deux couches séparées de l'intervalle de $1/9$ renferment les atomes de fer disposés à égale distance de 6 atomes d'oxygène, occupant les sommets d'un octaèdre quasi régulier. L'ensemble de ces deux couches d'oxygène comprenant les atomes Fe constitue un feuillet auquel on peut attribuer la composition FeO^2 .

Les atomes Na sont placés dans les grands intervalles $2/9$ qui séparent deux feuillets FeO^2 consécutifs. Ils se trouvent eux aussi entourés de 6 atomes d'oxygène.

STRUCTURE DE L'OXYCHLORURE DE FER

Préparation. — Pour préparer des cristaux d'oxychlorure de fer, j'ai utilisé une réaction différente de celle indiquée par Rousseau. Au lieu de chauffer un mélange de FeCl^3 et d'eau qui en tube scellé donne une forte pression d' HCl , j'ai fait agir directement le sesquioxyde de fer sur le chlorure ferrique :



Cette réaction d'équilibre a été étudiée par Stirnemann (1).

En chauffant vers 350° un mélange de FeCl^3 et Fe^2O^3 dans un tube scellé et maintenant cette température pendant 2 ou 3 semaines, je suis arrivé à préparer des cristaux de près de 1 cm. de longueur, de 1 à 2 mm. de largeur et de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur.

Ces cristaux, ainsi que l'avait signalé Rousseau, sont orthorhombiques. Ils présentent un reflet métallique et quand ils ne sont pas trop épais sont d'un beau rouge. Il existe un clivage extrêmement facile parallèle à l'aplatissement. Ce clivage est si parfait que les cristaux se séparent en lames parallèles sans le moindre effort. Si l'on a affaire à une masse de petits cristaux, cette masse est plastique et onctueuse au toucher comme l'argile ou le talc. Les cristaux suffisamment grands sont flexibles mais non élastiques : pliés ils ne reprennent pas leur forme primitive. Cette propriété existe dans d'autres cristaux, les chlorites par exemple.

Étude aux rayons X. — En faisant des clichés par la

(1) STIRNEMANN. *N. Jahrb. Min.*, 52, 386, 1925.

méthode du cristal tournant autour des trois axes cristallographiques, j'ai déterminé (1) les paramètres :

$$a=3,75 \text{ \AA} \quad b=7,65 \text{ \AA} \quad c=3,3 \text{ \AA}$$

La détermination du paramètre b a exigé, à cause de la faible épaisseur du cristal, l'emploi de la chambre inclinée de M. Ch. Mauguin. La densité, mesurée par la méthode de Westphal, en utilisant la liqueur de Clerici, est 3,55. La densité calculée, en admettant dans la maille 2 Fe, 2 O et 2 Cl, est 3,6.

L'accord est satisfaisant car les paramètres ne sont déterminés qu'à 1% près, les cristaux étant toujours plus ou moins déformés.

L'étude des diagrammes de cristal tournant n'a pas permis de constater de disparitions systématiques de taches dans les plans (100) et (001). Par contre, dans le plan (010) les taches ($p0r$) observées sont telles que la somme $p+r$ est paire. Ces particularités sont expliquées par le groupe de symétrie :

$$V_h^{13} mnm.$$

Dans le cas de ce groupe de symétrie, pour qu'un point n'ait qu'un seul homologue, il doit occuper l'une des deux positions suivantes :

- (1) $0, v, 0; \frac{1}{2}, v, \frac{1}{2},$
- (2) $0, v, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, v, 0,$

La maille contenant 2 Fe, 2 O et 2 Cl, pour faire jouer le même rôle aux atomes de même espèce chimique, on placera ces atomes dans l'une ou l'autre de ces deux positions.

(1) S. GOLDSZTAUB, C. R., **198**, 667, 1934.

Pour déterminer la disposition des atomes, j'ai tenu compte des rayons atomiques des ions Cl^- , Fe^{+++} et O^{--} .

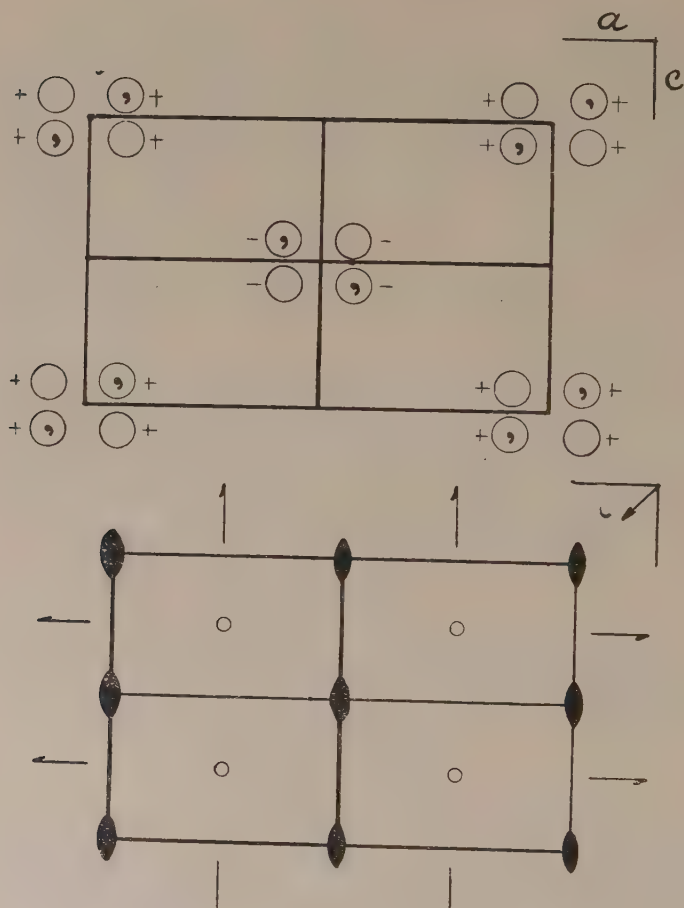


Fig. 12. — Groupe de symétrie $V_h^{43}mm$.

Après un certain nombre d'essais, je me suis arrêté à la

disposition suivante indiquée par les coordonnées des différents atomes.

$$\begin{aligned}\text{Fe} \dots & 0, 0,097, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -0,097, 0 \\ \text{Cl} \dots & 0, 0,305, 0 \quad \frac{1}{2}, -0,305 \quad \frac{1}{2} \\ \text{O} \dots & 0, -0,083, 0 \quad \frac{1}{2}, 0,083 \quad \frac{1}{2}.\end{aligned}$$

Cette structure est vérifiée d'une manière satisfaisante par l'étude des intensités des taches.

Le facteur de structure d'un atome occupant la position générale xyz est donné par ses deux composantes :

$$A = 8 \cos^2 2 \frac{p+r}{4} \cos 2px \cos 2rz \cos 2qy$$

$$B = 8 \sin^2 2 \frac{p+r}{4} \cos 2pa \cos 2rz \cos 2qy.$$

Les taches dont j'ai calculé l'intensité sont les suivantes :

pqr	sin. θ	$\sqrt{I}$	Intensités observées
010	0,121	63	ti
020	0,243	0,76	o
030	0,364	8	m
040	0,486	15	i
050	0,607	28,5	ti
110	0,509	16,0	ti
021	0,63	21,4	ti
031	0,68	20,4	ti
120	0,56	5	f
111	0,78	9,9	i

L'arrangement des atomes adopté conduit à une structure en feuillets empilés les uns sur les autres, parallèlement au clivage parfait g^1 (010). Chaque feuillet a une composition

FeOCl , il est neutre. Cette particularité, qu'on rencontre aussi dans les chlorites, explique la facilité du clivage, ainsi que le

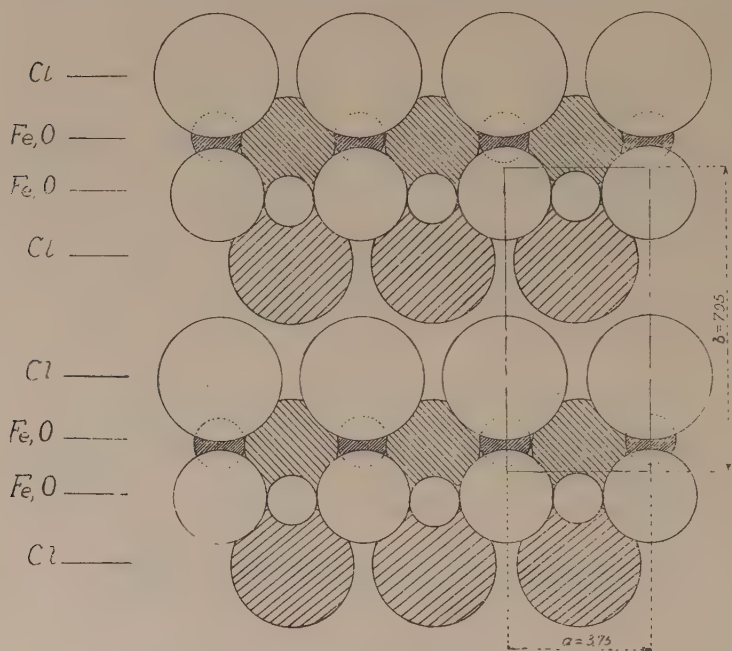


Fig. 13. — Structure de l'oxychlorure de fer.

manque remarquable d'élasticité des cristaux d'oxychlorure de fer, qui, une fois courbés, ne reprennent pas leur forme primitive.

STRUCTURE DE LA LÉPIDOCROCITE

La lépidocrocite, variété polymorphe de la goëthite, est également orthorhombique. Elle se rencontre moins fréquemment que cette dernière. Le gisement classique qui a fourni les plus beaux cristaux se trouve dans la région de Siegen ; de nos jours il est à peu près épuisé. En France on trouve la lépidocrocite à Chizeuil, mais elle est en masse fibreuse.

Quand elle est en cristaux isolés, la lépidocrocite se présente en lamelles de 1 à 2 mm² de surface dont l'épaisseur dépasse rarement 1/10 de mm. Aucune face cristalline n'est pratiquement visible en dehors de la face d'aplatissement g^1 (010) qui est un plan de clivage très parfait. Il existe deux autres clivages (001) qui est bon et (100) moins bon. La face (010) porte souvent des stries parallèles à $\vec{g}$ [001]. C'est aussi suivant c que, dans les échantillons fibreux, sont allongées les fibres. La densité est voisine de 4.

Propriétés optiques : D'une belle couleur rouge vif, la lépidocrocite a une poussière orangée, le plan des axes optiques est parallèle à h^1 (100), la bissectrice aiguë est négative, elle est perpendiculaire au clivage g^1 (010), l'angle des axes optiques $2V=83^\circ$, la dispersion des axes est petite : les indices mesurés par Posnjak et Merwin, sont : $n_p=1,94$ $n_m=2,20$ $n_g=2,51$. Le polychroïsme est assez fort.

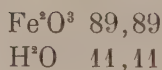
n_g	jaune brun,
n_m	jaune orangé,
n_p	jaune clair.

Les échantillons utilisés dans cette étude provenaient de Siegen. Les plus beaux cristaux m'ont été aimablement donnés par M. le Professeur Grandjean; ils se présentent sous forme de lamelles de 1 à 2 mm. avec un clivage micacé; leur épaisseur est de l'ordre de 1/10 de mm. D'une belle couleur rouge, elles présentent des stries, souvent peu nettes, parallèles à $\vec{c}$.

L'analyse chimique de ce minéral a été faite plusieurs fois, en voici trois extraites du Handbuch der Mineralchemie de Doelter, et se rapportant à des échantillons sensiblement de la même provenance que ceux que j'ai étudiés.

	(1)	(2)	(3)
CuO	—	0,90	—
Mn ² O ³	0,63	0,51	—
Fe ² O ³	89,27	86,33	87,0
SiO ²	—	0,83	—
H ² O	10,08	11,38	13,0
	100,00	99,99	100,0

La composition théorique, correspondant à la formule FeO.OH, est :



Ces analyses montrent que le lépidocrocite est bien un monohydrate Fe²O³.H²O comme du reste Posnjak et Merwin l'avaient déjà signalé. L'excès d'eau, signalé par M. A.

-
- (1) Lepidocrocite Eiserfeld
 (2) » »
 (3) » Chizeuil.

Lacroix, dans la variété d'hydrate ferrique qu'il désigne sous le nom de lépidocrocite, doit provenir de l'eau adsorbée, car M. A. Lacroix a étudié des échantillons fibreux.

La densité qu'on trouve dans la littérature est très variable, aussi ai-je déterminé la densité sur les cristaux mêmes que j'ai étudié. J'ai employé la méthode de la balance de Westphal en utilisant comme liquide dense la liqueur de Clerici.

La densité ainsi mesurée est égale à 3,95.

Détermination des paramètres absolus. — La détermination des paramètres a et c ne présente pas de difficulté et se déduit de la distance des strates au diagramme de cristal tournant correspondant.

La valeur du paramètre b est moins facile à déterminer car l'épaisseur du cristal est trop faible pour obtenir un diagramme de cristal tournant autour de la direction [010]. Aussi ai-je eu recours à la méthode de la chambre inclinée décrite par Ch. Mauguin (1) à propos de son étude sur les micas.

La détermination plus précise de la distance d_{010} des plans (010) par la formule de Bragg, distance trouvée deux fois plus petite que la distance des nœuds de la rangée [010], permet de donner b avec la même précision (1/150) que les autres paramètres.

Les nombres ainsi trouvés sont :

$$a = 3,87 \text{ \AA} \quad b = 12,4 \text{ \AA} \quad c = 3,06 \text{ \AA}$$

On trouve que dans la maille de la lépidocrocite il y a 4 atomes Fe, 4 O et 4 OH.

La densité théorique est 3,97 en bon accord avec la densité mesurée (3,95).

(1) MAUGUIN. *Bul. Soc. Min.*, 51, 285, 1928,

L'identification des taches sur les diagrammes de cristal tournant est très pénible dans le cas de la lépidocrocite, le paramètre b étant bien plus grand que les deux autres, les taches $0q1$ $0q2$ et $0q3$ viennent presque se superposer avec la tache $0q0$ sitôt que q est plus grand que 1. La même chose se produit pour les taches $pq0$, car à cause de l'imperfection du cristal les taches sont larges. D'autre part, le nombre d'ordres qu'on observe avec le rayonnement du fer est très faible, le 3^{me} ordre sur (010) apparaît à peine de sorte que l'on a peu de documents. Avec le rayonnement de Mo on a évidemment beaucoup plus de documents, mais leur identification devient pratiquement impossible. L'emploi d'une chambre oscillante aurait facilité cette étude mais je n'en ai pas eu à ma disposition.

Je n'ai pu identifier que les taches suivantes :

1q1	1q0	2q0	2q1	0q0	0q1	0q2	1q2
111	120	200	211	020	031	002	122
131	140	220	231	040	051	022	182
151	160	260	251	060	091	082	
171	180	280		080	0 11 1		
191		2 10 0					

Ces données étant insuffisantes pour déterminer avec certitude le groupe de symétrie, j'ai essayé de grouper les 4 atomes Fe, les 4 atomes O et les 4 atomes OH en tenant compte des dimensions atomiques. Les dimensions de la maille ainsi que la densité plus faible que celle de la goethite excluent l'arrangement quasi compact des atomes d'oxygène; de plus, par déshydratation on n'obtient pas,

comme dans le cas de cette dernière, de pseudomorphose en oligiste.

Je me suis surtout inspiré de la structure de l'oxychlorure de fer à cause de la propriété très remarquable de ce corps de donner lieu à une pseudomorphose en lépidocrocite. L'oxychlorure de fer traité par l'eau chaude se transforme en lépidocrocite d'après la réaction suivante :



Un cristal de FeOCl après cette transformation reste transparent et garde sa forme extérieure. Les diagrammes de cristal tournant faits avec l'oxychlorure hydrolysé sont très mauvais car les cristaux de FeOCl sont très plastiques et se déforment considérablement au cours du traitement chimique. Néanmoins les clichés sont suffisants pour permettre la mesure des paramètres qui sont bien ceux de la lépidocrocite.

J'ai supposé, à cause de cette pseudomorphose de FeOCl en FeO.OH, que les édifices cristallins de ces deux corps devaient être très semblables, les ions Cl jouant le même rôle que les ions OH. Les spectres d'absorption infrarouge montrent qu'il ne peut exister dans la lépidocrocite de groupements H²O.

Après des tâtonnements je suis arrivé à déterminer un arrangement d'atomes rendant compte à la fois des intensités des taches (expliquant en particulier les taches absentes sur les clichés), des rayons atomiques ainsi que du clivage micacé g^1 (010) de la lépidocrocite.

La structure proposée présente la symétrie du groupe V_h^{17} *Amam*. (1) Ce groupe de symétrie entraîne la disparition systématique des taches suivantes :

1° Les taches pqr telles que $q + r$ impair ;

(1) Le groupe de symétrie V_h^4 mmm que j'avais indiqué antérieurement (C. R. 193, 533, 1932) à la suite de l'étude d'un cristal très imparfait est inexact.

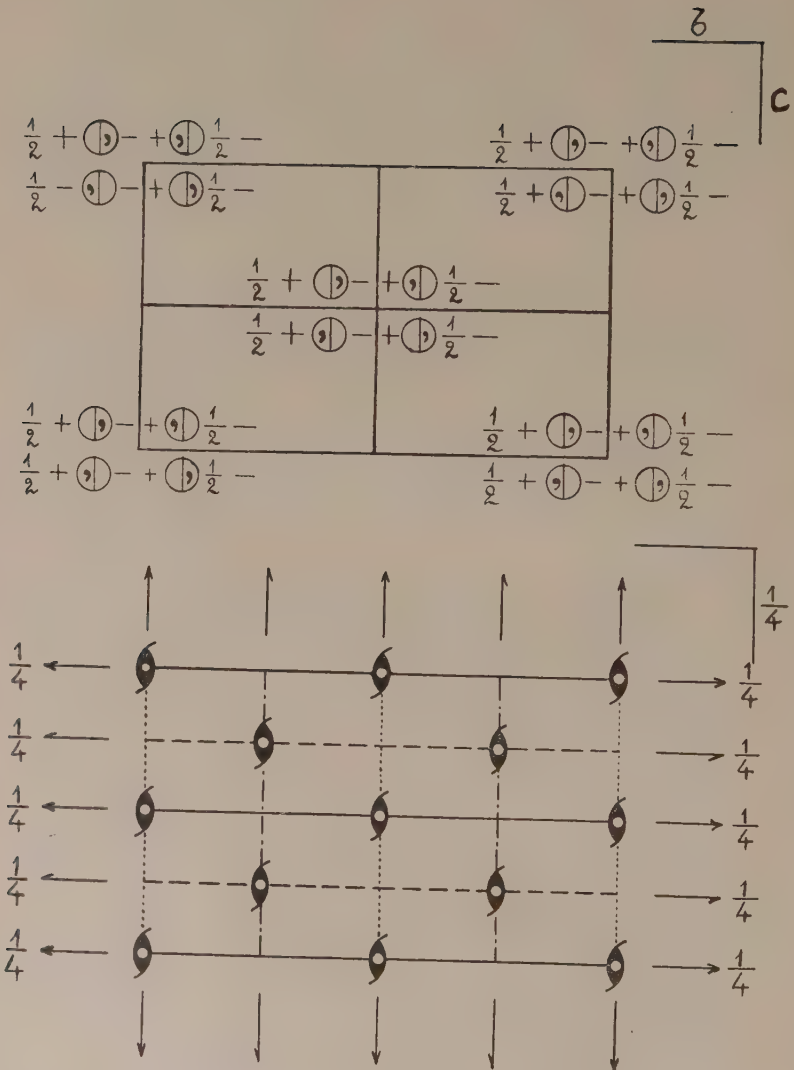


Fig. 14. — Groupe de symétrie V_h^{17} A m.m.

2° Dans le plan $p0r$, les taches avec p impair et $r = 2K+1$ impair ;

3° Dans le plan $pq0$ les taches avec q impair.

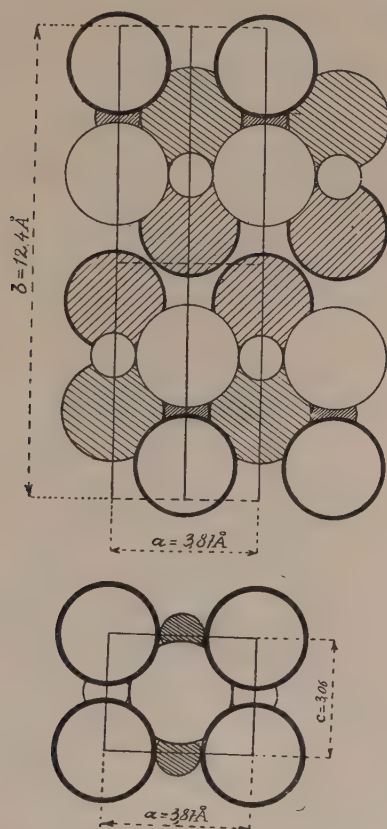


Fig. 15. — Structure de la lépidocrocite.

Aucune de ces taches n'apparaît sur les clichés.

Les opérations de symétrie qui composent ce groupe, sont représentées dans le schéma suivant :

On voit que les faces (100) sont centrées.

Le feuillet FeOOH se reproduit par les translations $1/2 (\vec{a} + \vec{c})$.

Ce feuillet est constitué de la même façon que le feuillet FeOCl .

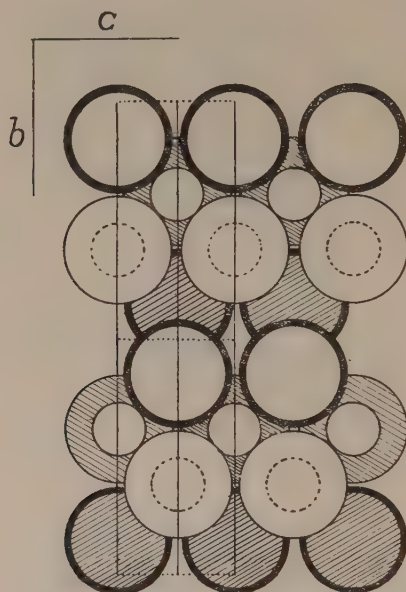


Fig. 16. — Structure de la lépidocrocite.
Arrangement des atomes dans les plans (100)

Les atomes de même espèce ainsi disposés occupent des positions équivalentes :

$1/4, y, 0$; $3/4, y, 0$; $1/4, 1/2 + y, 1/2$; $3/4, 1/2 - y, 1/2$.

Les différentes valeurs relatives aux atomes Fe, O, OH, ont été déterminées de façon à expliquer les réflexions

d'ordres successifs sur le plan g^1 (010). On a trouvé ainsi les valeurs suivantes pour les coordonnées des différents atomes :

$$\text{Fe} \begin{cases} 1/4 & 0,19 & 0 \\ 3/4 & 0,19 & 0 \\ 1/4 & 0,31 & 1/2 \\ 3/4 & 0,69 & 1/2 \end{cases} \quad \text{O} \begin{cases} 1/4 & 0,19 & 0 \\ 3/4 & 0,19 & 0 \\ 1/4 & 0,69 & 0 \\ 3/4 & 0,31 & 0 \end{cases} \quad \text{OH} \begin{cases} 1/4 & 0,423 & 0 \\ 3/4 & 0,423 & 0 \\ 1/4 & 0,923 & 1/2 \\ 3/4 & 0,073 & 1/2 \end{cases}$$

J'ai calculé à partir de ces paramètres les intensités des taches suivantes. Le facteur de structure est en effet :

$$16 \cos 2\pi \frac{q+r}{4} \cos 2\pi r z \cos 2\pi (qy - \frac{p}{4}) \cos 2\pi (px + \frac{p}{4}).$$

Indices	Sin θ	$\sqrt{I}$	Intensités appréciables
020	0,156	49,5	ti
040	0,311	5,3	f
060	0,465	13	i
080	0,621	20	ti
111	0,41	11,7	i
120	0,29	21,8	ti
280	0,799	17,4	i
200	0,498	30	ti
220	0,52	14,4	i
031	0,392	29,8	ti
002	0,631	21,5	ti

(Rayonnement K du fer).

Déshydratation de la lépidocrocite.

L'étude de la déshydratation de la lépidocrocite a été faite par Posnjak et Merwin (1) au point de vue chimique.

(1) POSNJAK et MERWIN, *loc. cit.*

Ils ont déterminé la température de départ d'eau en suivant la perte de poids lors d'un chauffage très lent (deux jours à température constante entre chaque pesée), les résultats de ces auteurs sont représentés par la courbe suivante (fig. 17). On voit que la déshydratation commence au-dessous de 200°.

Reprenant cette étude par l'analyse thermomagnétique, Huggett et Chaudron (1) mirent en évidence un fait très

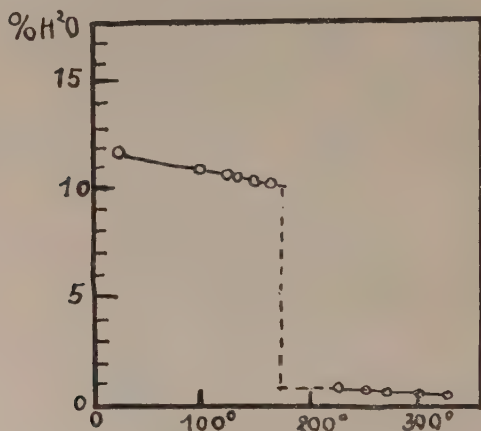


Fig. 17. — Déshydratation jusqu'à poids constant et à températures fixes de la lépidocrocite d'après Posnjak et Merwin.

important : dès que la déshydratation commençait il y avait apparition d'un fort magnétisme qu'ils attribuèrent à la formation d'un sesquioxyde de fer magnétique ou oxyde de Malaguti. J'ai entrepris l'étude de cette déshydratation au point de vue des structures cristallines. Avant d'exposer les résultats obtenus, je voudrais rappeler quels

(1) HUGGETT et CHAUDRON, C. R., 186, 694, 1928.

sont les oxydes de fer connus et indiquer les propriétés permettant de les caractériser :

1° L'oxyde ferreux FeO cubique paramagnétique.

2° La magnétite Fe^3O^4 cubique. Les atomes d'oxygène forment un assemblage cubique quasi compact, les atomes de fer ferrique sont dans des lacunes octaédriques, les atomes ferreux dans des lacunes tétraédriques. La magnétite est ferromagnétique $x=65000 \times 10^{-6}$ et présente un point de Curie à 575° .

3° L'oligiste, ou sesquioxyde de fer Fe^3O^3 , cristallise dans le système rhomboédrique, les atomes d'oxygène forment un assemblage hexagonal quasi compact, les atomes de fer ferrique étant dans des lacunes octaédriques. La densité de cet oxyde est sensiblement la même que celle de la magnétite. D'après les travaux de Forestier (1), l'oligiste est ferromagnétique quoique très faiblement. Il a un point de Curie à 675° . Son coefficient d'aimantation est variable suivant l'origine et l'histoire magnétique de l'échantillon. L'oligiste présente de l'hystérésis.

4° *Oxyde de Malaguti*. — Sa composition est identique à celle de l'oligiste Fe^3O^3 , il s'en distingue par ses propriétés magnétiques qui sont très voisines de celles de la magnétite. Le coefficient d'aimantation est de l'ordre de 50.000×10^{-6} . C'est une variété instable qui se transforme en oligiste d'une manière irréversible. Au-dessus de 500° cette transformation est rapide mais elle se produit également à la température ambiante (2) : au bout de quelques années les préparations d'oxyde de Malaguti cessent d'être magnétiques. La stabilité de cette variété de

(1) FORESTIER. *Ann. Chim.* [10] 9, 316, 1928. H. FORESTIER et G. CHAUDRON, C. R. 183, 787, 1926.

(2) SACHSE *Z. f. Physik*, 70, 539, 1931.

sesquioxyde est très variable. Huggett (1) a réussi à préparer un oxyde de Malaguti contenant des traces de soude qui peut être porté à 800° sans se transformer ; il a pu, ainsi, déterminer un point de Curie à 620°. Huggett, par l'analyse thermique différentielle, a montré que la transformation de l'oxyde de Malaguti en oligiste était accompagnée d'un dégagement de chaleur. Cet oxyde de Malaguti avait été étudié aux rayons X par Wélo et Baudisch (2) par la méthode des poudres. La conclusion de ces auteurs a été assez inattendue : le diagramme de Debye et Scherrer donné par le sesquioxyde de fer instable était le même que celui obtenu avec la magnétite. D'après ces auteurs, l'oxyde de Malaguti aurait donc une structure cubique analogue à celle de la magnétite, avec quatre atomes d'oxygène supplémentaires par maille (3). Toutes ces recherches avaient été faites sur l'oxyde de Malaguti préparé par oxydation à température convenable de la magnétite. Il était intéressant de reprendre ces recherches sur le sesquioxyde magnétique préparé par une autre méthode, signalée par Huggett et Chaudron, à savoir la déshydratation de la lépidocrocite.

J'ai étudié la (4) déshydratation de la lépidocrocite fibreuse de Chizeuil. Chauffée progressivement jusqu'à 300°, elle devient alors très magnétique. Après refroidissement un cliché de Debye et Scherrer montre des raies extrêmement floues, de sorte que je n'ai pas pu les identifier tout d'abord. Ces raies deviennent plus nettes si on chauffe la lépidocrocite à une température plus élevée : 460°. On peut les identifier alors avec certaines raies du diagramme de la magnétite.

(1) HUGGETT. Thèse Sciences, Paris 1928.

(2) WELO et BAUDISCH, *Phil. Mag.* [5] 50, 399, 1925.

(3) THEWLIS. *Phil. Mag.*, 12, 1089, 1931.

(4) GOLDSZTAUB, C. R. 193, 533, 1932.

La lépidocrocite donnerait donc un sesquioxyde magnétique dont la structure serait voisine de celle de la magnétite. Des essais de recuit, pour faire mieux cristalliser le corps, n'ont pas donné de résultats à cause de son instabilité. Après un chauffage suffisant il se transforme, en effet, en sesquioxyde rhomboédrique ou oligiste en donnant un diagramme très net. Ce résultat a été confirmé par Thewlis et Williams (1) qui étudièrent la déshydratation d'une lépidocrocite artificielle, obtenue par hydrolyse du ferrite de calcium.

Les phénomènes sont différents quand la déshydratation se fait très rapidement. Dans les expériences précédentes, on atteignait une température de 400° en 1 heure $\frac{1}{2}$ à 2 heures environ, mais si on réalise un échauffement extrêmement rapide de l'ordre de 400° en une minute par exemple, la lépidocrocite donne un diagramme net d'oligiste, le produit étant encore fortement magnétique, tandis que chauffée lentement à cette même température, la lépidocrocite donne le corps cubique.

Pour réaliser un échauffement suffisamment rapide, je plongeais une petite quantité du corps à étudier, contenu dans un tube en verre mince, dans un four contenant soit de la vapeur de mercure, quand je ne voulais pas dépasser la température de 360° , soit de la vapeur de soufre (température 440°). J'ai constaté, en effet, en enregistrant la température de la substance en fonction du temps, que la présence de la vapeur accélérerait très considérablement la vitesse d'échauffement.

L'oxyde obtenu lors du chauffage rapide est fortement magnétique quoique un peu moins que l'oxyde obtenu par un chauffage lent à la même température. Les propriétés

1). — THEWLIS et WILLIAMS. Trans. Farad. Soc 27, 1931.

magnétiques de l'oxyde obtenu dépendent sensiblement de l'origine de la lépidocrocite.

Ces résultats à première vue paraissent surprenants, mais il faut considérer que l'oxyde magnétique que l'on obtient est une variété instable qui se forme en dehors de son domaine de stabilité et dans ce cas on ne peut prévoir en général les conditions de formation. Pour rendre compte du fort magnétisme de la lépidocrocite très rapidement déshydratée, on peut envisager deux explications :

1° On a affaire à un mélange d'oxyde rhomboédrique non magnétique et de l'oxyde magnétique cubique, ce dernier étant en grains très petits, donnant des raies floues peu visibles.

2° Le sesquioxyde de fer rhomboédrique pourrait dans certaines conditions avoir un coefficient d'aimantation beaucoup plus grand que celui qu'on est habitué à mesurer. Cette hypothèse avait déjà été envisagée par Forestier (1) qui a écrit notamment :

“L'aimantation à saturation du sesquioxyde de fer et celle de l'oxyde salin Fe^3O^4 sont du même ordre de grandeur. Pour expliquer la différence considérable des aimantations de ces deux corps mesurés dans des champs de 0 à 100 gauss il faut supposer que la saturation du sesquioxyde de fer ne peut être atteinte que dans un champ très élevé”. On pourrait peut-être envisager que la saturation du sesquioxyde obtenu dans certaines préparations serait atteinte pour des champs beaucoup plus faibles.

La connaissance des produits magnétiques, obtenus par déshydratation de la lépidocrocite, pourrait être poussée beaucoup plus loin, si on arrivait à avoir des cristaux isolés de l'oxyde Fe^2O^3 magnétique ; j'ai fait les expé-

(1) FORESTIER, *loc. cit.*

riences suivantes en vue de préparer des cristaux isolés de cet oxyde :

J'ai déshydraté un cristal isolé de lépidocrocite de Siegen pensant qu'il pourrait donner, comme la goëthite, une pseudomorphose en sesquioxyde de fer. Le cristal déshydraté garde sensiblement sa forme extérieure mais n'est plus transparent et les faces brillantes sont devenues écailleuses. Si on fait tomber un faisceau de rayons X monochromatiques perpendiculairement à la face g^1 (010) du cristal primitif on obtient sur une plaque photographique disposée normalement au faisceau de rayons X un diagramme comportant un petit nombre de taches très intenses. Le cliché indique l'existence de deux plans de symétrie rectangulaires. L'absence des anneaux de Debye et Scherrer montre qu'on n'a pas affaire à une poudre cristalline disposée au hasard. Le diagramme est également différent de celui qu'aurait donné un cristal unique. Je ne suis pas arrivé à expliciter complètement ce diagramme, mais l'étude des cristaux de brucite déshydratée qui donne des diagrammes analogues me permet d'avancer qu'on est en présence d'un cristal très déformé suivant certaines directions ou, ce qui revient au même, de cristallites orientés autour de plusieurs directions. Les taches de diffraction se placent sur les anneaux de Debye et Scherrer mais comme elles sont assez étalées et que les diagrammes de poudres de l'oligiste et de la magnétite (ou du sesquioxyde cubique) sont très voisins il n'est pas possible de dire si on a affaire à l'un ou à l'autre des deux sesquioxydes. Un fait important est à signaler : aux erreurs d'expérience près, les diagrammes restent les mêmes si on déshydrate la lépidocrocite à 300° ou à 700° .

Il est donc impossible de préparer un cristal unique de sesquioxyde cubique à partir de la lépidocrocite.

J'ai essayé d'en préparer en oxydant un cristal de magnétite. Les structures de la magnétite et de Fe^2O^3 cubique étant très voisines, le passage de l'une à l'autre pourrait se faire sans destruction de l'édifice cristallin.

Malheureusement, les cristaux de magnétite naturelle, même taillés en lames de un ou deux dixièmes de millimètre d'épaisseur, ne s'oxydent pratiquement pas à la température de 300° , même maintenue pendant plusieurs jours. Or, il ne faut pas dépasser notablement cette température, si on veut obtenir l'oxyde de Malaguti.

Cette expérience serait à reprendre en chauffant dans l'oxygène sous forte pression.

Les cristaux de martite, qu'on trouve dans la nature, proviennent également, de l'oxydation de la magnétite, mais sont constitués par le sesquioxyde de fer rhomboédrique.

J'ai étudié plusieurs échantillons de martite par la méthode du cristal tournant, mais n'ai obtenu sur les clichés que des anneaux de Debye et Scherrer parsemés de petites taches indiquant qu'un « cristal » de martite n'est en réalité qu'un agrégat de petits cristaux orientés au hasard. Par contre, un cristal de magnétite oxydé vers 900° montre encore un diagramme indiquant l'existence de certaines orientations privilégiées de cristallites d'oligiste. (Les axes ternaires de ces cristallites semblent être parallèles à l'une des quatre directions des axes ternaires du cristal primitif.)

APPENDICE

On trouvera ici quelques détails techniques concernant l'appareillage. Cet appareillage ne présente rien d'original sinon le fait qu'il a été construit, en grande partie, au laboratoire, à peu de frais et sans outillage spécial.

Dans cette étude j'ai surtout employé le rayonnement K du fer. Le rayonnement du cuivre, beaucoup plus commode à employer à cause de la facilité de filtrage par le nickel de la longueur d'onde plus courte, et de l'intensité plus grande due à la bonne conductibilité calorifique du cuivre qui permet de travailler à des régimes plus élevés, ne pouvait être utilisé à cause du rayonnement secondaire qu'il excite dans les atomes de fer. Ce rayonnement secondaire voile rapidement la pellicule et rend toute interprétation impossible.

L'emploi du rayonnement K_{α} du fer entraîne un certain nombre d'inconvénients. Il est très difficile de se débarrasser du rayonnement K_{β} car il faudrait utiliser des filtres de Mn de l'ordre 1/100 de mm. J'ai essayé d'en préparer en saupoudrant une feuille de papier de poudre fine de Mn et la collant ensuite par la gomme laque. Mais le rayonnement K du fer étant très peu pénétrant, on diminue ainsi notablement l'intensité du rayonnement K_{α} . De sorte que finalement j'ai renoncé à filtrer et me suis servi du rayonnement K brut.

Quand on essaye d'augmenter l'intensité du rayonnement en poussant le tube, on est vite limité par la formation d'un cratère dans l'anticathode dû à la faible conducti-

bilité calorifique du fer. Dans le cas de l'emploi de tubes à filament incandescent du type Coolidge, il arrive fréquemment qu'un film de W se forme sur l'anticathode quand le filament a été trop chauffé. Ce film absorbe très considérablement le rayonnement du fer de sorte que le tube donne dans ces conditions surtout un fond continu.

Ces considérations, jointes à la très grande économie réalisée, m'ont fait adopter comme source de rayons X un tube démontable à gaz, inspiré du tube Shearer.

Les tubes à gaz tout en étant d'un emploi plus délicat quand on désire une bonne stabilité, et ne donnant jamais une constance que peuvent seuls atteindre les tubes Coolidge, présentent un certain nombre d'avantages. Ne comportant pas de filament, une rentrée d'air intempestive ne cause en général aucun dégât, et le film de W sur l'anticathode est radicalement évité. Le vide exigé par un tube à gaz étant moins élevé, les pompes sont moins coûteuses et les canalisations plus faciles à établir. Quand on ne désire pas un foyer trop fin les cathodes peuvent servir très longtemps : 6 mois d'un service journalier, par exemple.

Le tube que j'ai construit est représenté par la figure 18. Il se compose de deux parties en bronze portant l'une l'anticathode, l'autre la cathode, réunies par un manchon de pyrex de dimensions standard, facile à remplacer. Aucune soudure à l'étain n'est nécessaire pour assurer l'étanchéité du tube, les parties métalliques étant d'une seule pièce tirée dans la masse. N'ayant pas l'outillage pour fabriquer des rodages, j'ai utilisé des joints mastiqués à la picéine. Ces joints, en forme de rigoles, sont très commodes car il suffit de refondre le mastic pour les rendre étanches.

Le tube porte deux tubulures, l'une pour faire le vide, l'autre plus petite pour assurer une rentrée d'air.

Le vide nécessaire au fonctionnement du tube, est produit par une pompe à palettes dans l'huile, suivie d'une pompe à vapeur de mercure. Pour éviter que les vapeurs

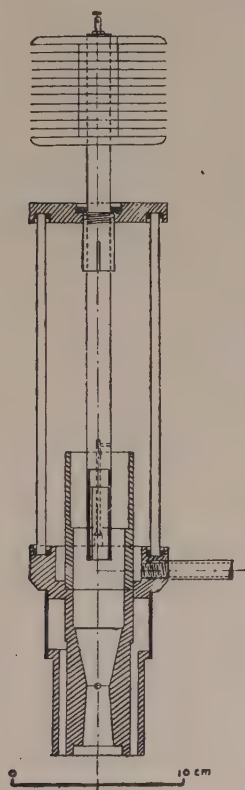


Fig. 18.

de mercure ne pénètrent dans le tube à rayons X et n'attaquent les parties en aluminium, il suffit de relier la pompe au tube par un tuyau métallique suffisamment long qui refroidit et condense suffisamment la vapeur de mer-

cure. On maintient la pression à une valeur convenable dans le tube grâce à une fuite qui le réunit au réservoir de vide primaire. Cette fuite est réglable simplement en écrasant un tube de caoutchouc par à l'aide d'une pince à vis. C'est le seul point délicat de l'installation ; mais une fois

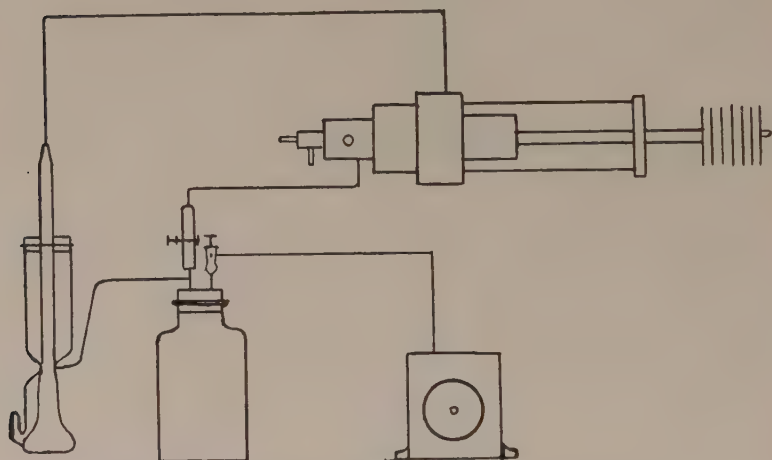


Fig. 19. — Schéma de l'installation assurant le vide dans le tube à gaz comprenant la pompe à diffusion à vapeur de mercure, le réservoir de vide primaire et la pompe à palette.

le réglage réalisé on n'y touche plus durant des semaines.

La haute tension nécessaire au fonctionnement du tube étant fournie par un groupe transformateur (1) Drault-Raulot-Lapointe, muni d'un redresseur tournant, le courant redressé à 30 - 35 KV traversait une résistance liquide avant d'arriver au tube. Cette résistance évitait au courant de prendre des valeurs dangereuses lors d'une rentrée d'air inopinée. Le régime normal du tube étant de 6 à 8 m A.

(1) M. Décombe a bien voulu mettre à ma disposition cet appareil ; je l'en remercie vivement.

Le rayonnement K du fer, à cause de sa grande longueur d'onde, ne donne que très peu de taches de diffraction dans le cas de cristaux dont les paramètres sont assez petits. Aussi dans certains cas j'ai du recourir au rayonnement K du Mo. Dans les cas où le voile secondaire devenait trop gênant, j'ai pu le diminuer notablement par un artifice indiqué par M. Ch. Mauguin, qui consiste à placer au contact de la pellicule une lame de $2/100$ d'Al. Le rayonnement secondaire du fer est beaucoup plus absorbé que le rayonnement plus dur du molybdène, de sorte que sur le cliché le contraste est beaucoup plus vigoureux.

La chambre utilisée pour la méthode du cristal tournant, était du modèle décrit par M. Mauguin. La pellicule est enroulée sur un cylindre de 38,2 mm de rayon ce qui fait que 1 mm. de la pellicule correspond à $4^{\circ},5$.

Pour obtenir des clichés de poudre par la méthode de Debye et Schearer, je me suis surtout servi de la petite chambre Siemens donnant 2° par mm.

RÉSUMÉ

J'ai étudié un certain nombre d'échantillons naturels de sesquioxyde de fer hydraté tant par l'analyse thermomagnétique que par la méthode de Debye et Scherrer, ce qui m'a permis de compléter et confirmer les résultats antérieurement établis à savoir : dans la nature il n'y a qu'un seul hydrate de sesquioxyde de fer dont la composition est $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$. Il se présente avec deux structures cristallines différentes, la goethite et la lépidocrocite.

Au cours de ce travail, j'ai été amené à préparer le ferite de sodium et l'oxychlorure de fer. J'ai réussi à les obtenir en beaux cristaux et à donner leur structure.

J'ai déterminé la structure de la goethite. Le cristal résulte de la répétition du motif structural FeO.OH . Il est donc naturel d'écrire la formule de la goethite, non pas $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$, mais FeO.OH car il n'existe pas dans l'édifice cristallin de groupement H^2O ; l'étude des spectres d'absorption infra-rouge ne montre que la présence de groupements OH.

Un cristal de goethite en se déshydratant donne un édifice qui garde la forme extérieure du cristal primitif. Il est formé de petits cristaux d'oligiste orientés parallèlement, mais dont les axes binaires occupent des positions parallèles et antiparallèles.

J'ai retrouvé la propriété, très importante, de l'oxychlorure de fer signalée par Rousseau : traité par l'eau, un cristal de FeOCl se transforme en lépidocrocite sans que le cristal perde sa transparence et ses formes extérieures. Ce fait suggère l'idée que la structure de la lépidocrocite est très voisine de celle de l'oxychlorure de fer. Elle ré-

sulterait du remplacement de l'ion Cl par l'ion OH. L'interprétation des clichés de rayons X de lépidocrocite conduit à une structure confirmant cette hypothèse. Comme dans la goethite, le motif structural est FeO.OH , mais l'arrangement des atomes est différent.

J'ai constaté l'influence de la vitesse de déshydratation de la lépidocrocite sur la structure cristalline du produit de déshydratation. Un chauffage lent donne un sesquioxyde dont le diagramme de Debye et Scherrer est voisin de celui de la magnétite, tandis qu'une déshydratation suffisamment rapide conduit à un corps donnant le diagramme de l'oligiste.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

**Structure électronique des réseaux cristallins
des alliages métalliques.**

Vu et approuvé :

Paris, le 17 Octobre 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur

de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

